
Strukturaufklärung und Reaktionsmonitoring katalytischer und photochromer Systeme mittels NMR

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation, vorgelegt von Dipl.-Ing. Christiane Wolff aus Frankfurt am Main
April 2015 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Prof. Dr. Christina M. Thiele
Clemens-Schöpf-Institut für
Organische Chemie und Biochemie

- 1. Gutachten: Prof. Dr. Christina M. Thiele
- 2. Gutachten: Prof. Dr. Markus Biesalski

Tag der Einreichung: 06. März 2015
Tag der Prüfung: 20. April 2015

Darmstadt 2015 — D 17

Strukturaufklärung und Reaktionsmonitoring katalytischer und photochromer Systeme mittels NMR

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Christiane Wolff aus Frankfurt am Main

1. Gutachten: Prof. Dr. Christina M. Thiele
2. Gutachten: Prof. Dr. Markus Biesalski

Tag der Einreichung: 06. März 2015

Tag der Prüfung: 20. April 2015

Darmstadt 2015 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-XXXXXX

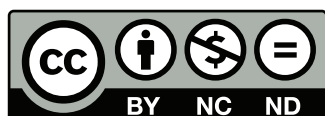
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/XXXX>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Meiner Schwester



Danksagung

Während meiner Studien- und Promotionszeit habe ich von verschiedenen Personen Unterstützung und Hilfe erfahren. An dieser Stelle möchte ich mich bei ihnen allen bedanken.

Hervorzuheben ist PROF. DR. CHRISTINA M. THIELE, die mich herzlich in ihren Arbeitskreis aufgenommen hat und mir mit den von mir behandelten Themen eine gute Auswahl an herausfordernden und interessanten Aufgabenstellungen ermöglicht hat. Durch ihren Einsatz konnte ich mich fachlich und menschlich weiterentwickeln. Zudem hat sie in ihrem Arbeitskreis eine so angenehme Atmosphäre geschaffen, dass mir die Promotionszeit sehr viel Freude bereitet hat.

Hierfür war natürlich auch der gesamte Arbeitskreis verantwortlich. Allen voran meine aktuellen und ehemaligen Bürokollegen ANDREAS KOLMER und DR. VOLKER SCHMIDTS, die immer ein offenes Ohr für mich hatten und mehr als einmal mit Rat und Tat zur Stelle waren. MICHAELA STANDHARDT möchte ich für die tolle gemeinsame Zeit auf Konferenzen und im Urlaub danken. Für das Korrekturlesen meiner Arbeit möchte ich zudem LUKAS KALTSCHNEE und meinem ehemaligen Vertiefungspraktikanten und jetzigen Kollegen JONAS KIND danken. Neben diesen Personen möchte ich mich auch beim restlichen Arbeitskreis für die tolle Zeit bedanken (MAIC FREDERSDORF, MICHAELA FRÖHLICH, MIRA KÖBERLE, DR. YULIA MOSKALENKO, STEFANIE HANSMANN, WITALI BLUM, MARTIN LEYENDECKER, SUSANN WEISHEIT). Ebenso gilt mein Dank den ehemaligen Arbeitskreismitgliedern, die mich zum Teil in die NMR-Spektroskopie eingewiesen und Orientierungsmedien für meine Arbeit synthetisiert haben (DR. BENJAMIN BÖTTCHER, DR. TOBIAS LAREM, DR. NILS-CHRISTOPHER MEYER und DR. ANDREAS MARX).

Neben meinen Kollegen bin ich auch den Vertiefungspraktikantinnen und Bacheloranden (MEIKE EGERT, JULIA WACK und FELIX ROTH) für ihre Arbeit dankbar.

Die Reihe an Projekten wäre nicht ohne die Unterstützung durch Messzeit, Diskussion und Korrekturlesen von und mit meinen Kooperationspartnern möglich gewesen.

- CLAUDINE SCHLEMMER (Synthese des Triazols), Arbeitskreis von Prof. Opatz (Johannes Gutenberg Universität Mainz).
- DR. VASCO THIEL (Synthese der Katalysatoren und Substrate), Arbeitskreis von Prof. Plenio.
- DR. KLAUS-JÜRGEN WANNOWIUS (Kinetische Modelle, Fits und viele Diskussionen).
- DR. ENRICO DANIELI, DR. FEDERICO CASANOVA (Magritek) und PROF. BERNHARD BLÜMICH (RWTH Aachen, Benchtop-NMR-Messungen).
- MICHAEL KORBUS (Azobenzol-Bestrahlung und Korrekturlesen meiner Arbeit).
- PROF. FRANZ-JOSEF MEYER-ALMES (Hochschule Darmstadt, Diskussionen und das Vermitteln zu Prof. Brinkmann).
- DR. HELGE SCHENDERLEIN, Arbeitskreis von Prof. Biesalski (Synthese des Spiropyrans, Diskussion und Korrekturlesen meiner Arbeit über seine Promotion heraus).

-
- DR. BORIS FÜRTIG (Laser-Bestrahlung), Arbeitskreis von Prof. Schwalbe (Goethe-Universität Frankfurt).
 - HANNA BARTLING und DR. CHRISTIAN FELDMEIER (LED-Bestrahlung), Arbeitskreis Prof. Gschwind (Universität Regensburg).


HANNA möchte ich zusätzlich für die freundliche Aufnahme in Regensburg, die vielen Diskussionen und das Korrekturlesen meiner Arbeit danken.

Neben all diesen Personen, die ich durch meine wissenschaftliche Arbeit kenne, bin ich auch meinen Freunden, meinen ehemaligen Kommilitonen und meiner Familie zu großen Dank verpflichtet. Ohne ihre Ablenkung, Hilfe und Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ich danke meiner Mutter LUCIA und meinem Vater JÜRGEN für die Freiheiten, die sie mir durch ihre finanzielle und emotionale Unterstützung und ihre Erziehung, ermöglicht haben.

Meinem Freund ALEX danke ich für seine Art und dafür, dass er mich meist besser kennt als ich mich selbst.

Meiner Schwester KATRIN danke ich für ihren Mut und ihr unbändiges Interesse an den Naturwissenschaften, durch deren Vorbild ich mich erst für das Chemiestudium entschieden habe.



Jeder Fehler erscheint unglaublich
dumm, wenn andre ihn begehen.

(Georg Christoph Lichtenberg)



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Strukturaufklärung	1
1.2. Mechanistische Untersuchungen	2
2. Stand der Forschung	5
2.1. Einsatz der NMR-Spektroskopie in der Strukturaufklärung	5
2.1.1. Strukturaufklärung mit Hilfe isotroper NMR-Spektren	5
2.1.2. Anisotrope NMR-Parameter in der Strukturaufklärung	11
2.2. Mechanistische Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie	14
2.2.1. Aufklärung der Intermediatstruktur	14
2.2.2. Kinetische Betrachtungen	16
2.2.3. (NMR-spektroskopische) Methoden zur kinetischen Untersuchung	18
2.3. Photochromie	20
2.3.1. Azobenzole	21
2.3.2. Spiropyrane	22
2.3.3. Methoden zur photochemischen Schaltung im NMR-Spektrometer	24
3. Motivation und Zielsetzung	27
4. Ergebnisse	29
4.1. Strukturaufklärung eines Triazols	29
4.1.1. NMR-Untersuchung des Triazols	29
4.1.2. Strukturrechnungen Triazol	33
4.1.3. Single-Conformer-Single-Tensor-Fit mit RDC@hotFCHT	33
4.1.4. Multi-Conformer-Single-Tensor-Fit mit RDC@hotFCHT	36
4.1.5. Single-Conformer-Single-Tensor-Fit für 12 Konformationsmöglichkeiten des Konformers 8	38
4.1.6. Multi-Conformer-Single-Tensor-Fit für 12 Konformationsmöglichkeiten des Konformers 8	39
4.1.7. Zusammenfassung und Ausblick	40
4.2. Kinetische Betrachtungen einer RCM	42
4.2.1. Kinetische Betrachtung am Hochfeld-NMR-Spektrometer und kinetisches Modell . .	42
4.2.2. Verringerung der Totzeit durch Messungen an einem Benchtop-NMR-Spektrometer	55
4.2.3. Diskussion und Zusammenfassung	70
4.3. Kinetische Betrachtungen an 4-Phenylazomaleimid	71
4.3.1. Reaktionsmonitoring von 4-Phenylazomaleimid	71

4.3.2. Genauere Betrachtung der Zersetzungsprodukte bei Anwesenheit von Wasser	75
4.3.3. Zusammensetzung unterschiedlich bestrahlter 4-PAM-Proben	79
4.3.4. Diskussion und Zusammenfassung	81
4.4. Kinetische Betrachtungen am Spiropyran/Merocyanin-System	82
4.4.1. Zuordnung Spiropyran und GGW-Messungen	82
4.4.2. Konzentrationsuntersuchungen und Bestrahlung außerhalb des Spektrometers . . .	86
4.4.3. Laser-induziertes Reaktionsmonitoring	89
4.4.4. LED-induziertes Reaktionsmonitoring	93
4.4.5. Zuordnung Merocyanin	97
4.4.6. Exkurs: Kinetikmessungen bei Säurezugabe	101
4.4.7. Diskussion und Zusammenfassung	105
5. Zusammenfassung und Ausblick	107
6. Experimentalteil	111
6.1. Allgemeines	111
6.1.1. Chemikalien und Substanzen	111
6.2. Triazol Proben	111
6.2.1. Isotrope Proben	112
6.2.2. Anisotrope Proben	112
6.3. Kinetische Untersuchung von RCM-Reaktionen	113
6.3.1. Kinetiken am 600 MHz-Spektrometer	113
6.3.2. Proben und Kinetiken am 42 MHz-Spektrometer	114
6.4. 4-PAM Proben und Kinetiken in unterschiedlichen Lösungsmitteln	116
6.4.1. NMR-Parameter und UV-Lampe	116
6.4.2. Probenpräparation	116
6.5. Spiropyran/Merocyanin Proben und Kinetiken bei unterschiedlichen Bestrahlungsaufbauten	120
6.5.1. Proben für externe Bestrahlung und Zuordnung	120
6.5.2. Proben für Laser-Bestrahlung und zugehörige Kinetiken	124
6.5.3. Proben für LED-Bestrahlung, zugehörige Kinetiken und Zuordnungsmessungen	
Merocyanin	125
6.5.4. Säurezugabe	129
Literaturverzeichnis	133
Abbildungsverzeichnis	143
Tabellenverzeichnis	144
Verzeichnis der Schemata	145
A. Anhang	147
A.1. Strukturuntersuchung des Triazols	147

A.2.	RCM-Kinetiken	148
A.2.1.	Kinetische Betrachtung am Hochfeld-NMR-Spektrometer und kinetisches Modell . .	148
A.2.2.	Kinetische Betrachtung am Benchtop-NMR-Spektrometer	150
A.3.	4-PAM-Untersuchungen	156
A.3.1.	Fehlerrechnung	156
A.4.	Untersuchungen an Spiropyran und Merocyanin	157
A.4.1.	Zuordnung Merocyanin	157
A.4.2.	Exkurs: Säurezugabe	164
A.4.3.	Fehlerrechnung	167
A.4.4.	Pulsprogramm msc_zg30	168

Abkürzungsverzeichnis

4-PAM	4-Phenylazomaleimid
a	axial
Acat	aktivierte Katalysatorspezies
AK	Arbeitskreis
ASAP	engl. <i>acceleration by sharing adjacent polarization</i>
br	breit
chem.	chemisch
CLAP	engl. <i>clean antiphase</i>
CLIP	engl. <i>clean inphase</i>
COSY	engl. <i>correlated spectroscopy</i>
d	Dublet
Dcat	deaktivierte Katalysatorspezies
DEBAM6	Diethylbutenylallylmalonat als Ausgangssubstanz für einen 6-Ring
DEDAM	Diethyldiallylmalonat
Dkl	Dunkel
e	äquatorial
E.COSY	engl. <i>exclusive correlated spectroscopy</i>
engl.	englisch
Exp	Experiment
FH	Fachhochschule
GC	Gaschromatographie
HDAH	engl. <i>histone deacetylase-like amidohydrolase</i>
HETLOC	engl. <i>heteronuclear longe-range coupling</i>
HMBC	engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
hotFCHT	Computerprogramm, engl. <i>hot</i> , FC: FRANCK-CONDON, HT: HERZBERG-TELLER
HPLC	engl. <i>high-pressure liquid chromatography</i>
HSQC	engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>
Kat.	Katalysator
Konz.	Konzentration
LED	engl. <i>light-emitting diode</i>

m	Multiplet
MCST	engl. <i>Multi-Conformer-Single-Tensor</i>
Min.	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NBoc6	N- <i>tert.</i> -Butyloxycarbonyl-basierte Ausgangssubstanz für einen 6-Ring
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
NOE	engl. <i>nuclear OVERHAUSER enhancement</i>
NTos5	N-Tosyl-basierte Ausgangssubstanz für einen 5-Ring
NTos6	N-Tosyl-basierte Ausgangssubstanz für einen 6-Ring
NUS	engl. <i>non-uniform sampling</i>
OC-F	Organisch-chemisches Fortgeschrittenenpraktikum
p	pseudo
PBLG	Poly- γ -benzyl-L-glutamat
Pcat	Präkatalysatorspezies
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PELG	Poly- γ -ethyl-L-glutamat
PO	engl. <i>Polynomial Order</i>
PoW	engl. <i>Points of Window</i>
PSS	engl. <i>photo stationary state</i>
RCM	engl. <i>ring closing metathesis</i>
RDC	engl. <i>residual dipolar coupling</i>
RM	Reaktionsmonitoring
s	Singulet
S-G	SAVITZKY-GOLAY
SAG	engl. <i>strain induced alignment in a gel</i>
SAR	engl. <i>structure-activity relationship</i>
SCST	engl. <i>Single-Conformer-Single-Tensor</i>
SoSe	Sommersemester
t	Triplet
ton	engl. <i>turnover number</i>

UV	Ultraviolett
VIS	engl. <i>visible</i>
WU	Wasserunterdrückung
XLOC	engl. <i>X long-range coupling</i>
zw.	zwischen

Liste an Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht, zur Veröffentlichung eingereicht oder wurden auf internationalen Konferenzen vorgestellt:

- B. Horstmann, M. Korbus, T. Friedmann, C. Wolff, C. Thiele, F.-J. Meyer-Almes, „Synthesis of azobenzenealkylmaleimide probes to photocontrol the enzyme activity of a bacterial histone deacetylase-like amidohydrolase“, *Bioorg. Chem.* **2014**, 57, 155–161, DOI 10.1016/j.bioorg.2014.10.004.
- V. Thiel, K.-J. Wannowius, C. Wolff, C. M. Thiele, H. Plenio, „Ring-Closing Metathesis Reactions: Interpretation of Conversion-Time Data“, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 16403–16414, DOI 10.1002/chem.201204150.
- **Vortrag:** C. Wolff, „Studies of a photochemical model system using a new LED based NMR Illumination Device“, 35. FGMR Discussion Meeting, Frauenchiemsee, **2013**.
- **Poster:** C. Wolff, E. Danieli, B. Blümich, F. Casanova, C. M. Thiele, „Kinetic study of olefin metathesis reactions using a benchtop NMR spectrometer“, 36. FGMR Discussion Meeting, Berlin, **2014**.
- **Poster:** C. Wolff, E. Danieli, B. Blümich, F. Casanova, C. M. Thiele, „Kinetic study of olefin metathesis reactions using a benchtop NMR spectrometer“, SMASH, Atlanta/USA, **2014**.
- **Poster:** C. Wolff, H. Bartling, C. Feldmeier, R. M. Gschwind, C. M. Thiele, „Studies of a photochemical model system using a new LED based NMR Illumination Device“, Soft Control Conference, Darmstadt, **2013**.
- **Poster:** C. Wolff, H. Bartling, C. Feldmeier, R. M. Gschwind, C. M. Thiele, „Studies of a photochemical model system using a new LED based NMR Illumination Device“, EUROMAR, Crete/Greece, **2013**.
- **Poster:** C. Wolff, V. Thiel, K.-J. Wannowius, H. Plenio, C. M. Thiele, „Kinetic studies of olefin metathesis reactions using NMR spectroscopy“, 34. FGMR Discussions Meeting, Halle, **2012**.



1 Einleitung

Die Chemie als Naturwissenschaft an sich befasst sich im Allgemeinen mit den Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen und den damit zusammenhängenden Umwandlungen zu neuen Verbindungen. Die Wirkungsweise und Reaktionsfähigkeit von Verbindungen stehen hierbei ebenso im Fokus.

Ausschlaggebend für die Eigenschaften einer Verbindung sind deren Zusammensetzung und Struktur (SAR, *structure-activity relationship*).^[1] Durch Vergleich mit anderen bekannten Substanzen oder durch Synthese neuartiger Substanzen, mit ähnlichen Strukturmotiven, kann die Wirkung eines Moleküls vorhergesagt werden. In einem folgenden Syntheseschritt kann dann durch Strukturmanipulation versucht werden, die gewünschte Aktivität zu verstärken und ungewünschte Aktivitäten abzuschwächen. Um die Wirkungs- und Reaktionsweise einer Substanz zu beschreiben, müssen neben Zusammensetzung, Struktur und den Reaktionsbedingungen auch die mechanistischen Details bekannt sein.^[2] Die Aufklärung des Mechanismus einer Reaktion kann unter anderem über zwei Wege geschehen, zum einen können Reaktionsintermediate spektroskopiert werden, um durch ihre Struktur Informationen über Selektivitäten oder Reaktionsschritte zu erhalten.^[3,4] Zum anderen können über kinetische Studien die Molekularitäten der Reaktionsteilschritte ermittelt werden, wobei häufig ein kinetisches Modell angenommen wird, um die Komplexität der Reaktion abbilden zu können. Während über die Detektion von Intermediaten eventuell Verbindungen untersucht werden, die keine oder nur eine geringfügige Relevanz für den Mechanismus aufweisen, werden über den kinetischen Ansatz nur indirekte Informationen über den Mechanismus erhalten, die zu interpretieren sind.^[5,6]

1.1 Strukturaufklärung

Wenn Zusammensetzung und Summenformel einer Substanz durch Elementaranalyse oder hochaufgelöste Massenspektrometrie (MS) bekannt sind, so gibt es je nach Komplexität der Substanz eine Reihe an möglichen dreidimensionalen Strukturen. Da in manchen Fällen die für die organische Chemie gängigsten Strukturaufklärungsmethoden ähnliche Informationen über die dreidimensionale Struktur einer Verbindung liefern, ist es häufig dem Akteur vorbehalten, die für ihn favorisierte Spektroskopieart zu wählen. In anderen Fällen kann es vorkommen, dass die Gesamtstruktur einer Verbindung aus den Informationsstücken mehrerer Spektroskopiearten zusammen gesetzt werden muss und somit die teilweise vorliegende Komplementarität der Methoden große Vorteile beinhaltet.

Beugungsexperimente, allen voran Röntgenbeugungsexperimente, zählen zu den prominentesten Strukturaufklärungsmethoden.^[7] Sie bieten eine hervorragende Möglichkeit Strukturen aufzuklären, allerdings sind sie mit einem erheblichen apparativen Aufwand verbunden.^[7] Um die Struktur-Wirkungsbeziehung einer Verbindung zu betrachten, bietet es sich außerdem an, die Verbindung unter den speziellen Reaktionsbedingungen zu vermessen. Das bedeutet, die Struktur sollte bei der speziellen Reaktionstemperatur (oder Druck), Konzentration und - für die meisten organischen Reaktionen - im jeweiligen Lösungsmittel untersucht werden. Dieses Vorgehen ist bei den Röntgenbeugungsexperimenten

nicht möglich, da hier nur ein kristalliner Feststoff, also ein Ausschnitt aus dem Konformationsensemble der Verbindung, betrachtet wird. Bei vielen organische Substanzen handelt es sich zusätzlich um flüssige oder feste, nicht kristallisierbare Verbindungen, sodass eine röntgenkristallographische Strukturaufklärung nicht möglich ist.^[7,8] Die benötigte Reinheit und Kristallinität der zu untersuchenden Proben sind daher neben dem eingeschränkten Konformationsausschnitt der kristallisierten Verbindung weitere Gründe, warum statt dieser machtvollen Methode häufig andere Spektroskopiearten (MS, NMR-, Schwingungs- und UV/VIS-Spektroskopie) genutzt werden.

Von diesen Spektroskopiearten eignet sich die UV/VIS-Spektroskopie zur Untersuchung vieler Verbindungen mit chromophoren Gruppen, wie metallorganischen Komplexen.^[8] Bei Abwesenheit dieser funktionellen Gruppen (z.B. konjugierte Doppelbindungen) oder bei mangelnder Trennung der verschiedenen Absorptionsbanden ist eine Aufklärung durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchung der Verbindung nicht möglich.

Eine weitere zerstörungsfreie und für organische Moleküle in Lösung gut geeignete Methode ist die NMR-Spektroskopie. Aufgrund ihrer zentralen Bedeutung in der vorliegenden Arbeit folgt in Abschnitt 2.1 ein Exkurs über die NMR-Spektroskopie, die neben der weithin verbreiteten Konnektivitätsanalyse auch die Bestimmung von molekularen Geometrien in Lösung erlaubt. Sowohl durch die Kombination dieser teilweise komplementären Methoden, als auch durch Spezialisierung auf eine Methode können Strukturen und Sachverhalte hoher Komplexität geklärt werden. Dabei beschränkt sich der Einsatz der Methoden nicht nur auf die klassische Aufklärung der Struktur einer Verbindung, sondern er kann auch auf die Untersuchung von Reaktionsmechanismen ausgeweitet werden.


1.2 Mechanistische Untersuchungen

Wie zuvor erwähnt, ist neben der Struktur einer Verbindung auch die Intermediatbildung und die Kinetik einer Reaktion von fundamentalen Interesse. Wichtig ist auch die Reaktionspartner und strukturellen Angriffspunkte zu kennen und so den Mechanismus einer Reaktion aufzuklären, um eventuell eine Reaktion selektiver oder effektiver steuern zu können.^[9,10] Durch gerichtetes Katalysator- oder Substratdesign können zum Beispiel ungewünschte Nebenreaktionen umgangen oder der Umsatz erhöht werden und so Geld gespart werden.

Für die Untersuchung der Intermediate können häufig die gleichen oder sehr ähnlichen Spektroskopiearten wie für die klassische Strukturaufklärung eingesetzt werden. Wobei zum Teil spezielle Reaktionsbedingungen oder kurze Messzeiten für die Messung der Verbindung nötig werden.^[9,11]

Auch der kinetische Ansatz zur Aufklärung des Mechanismus kann über einige der oben genannten Spektroskopiearten angewendet werden. So können kinetische und thermodynamische Daten beispielsweise von Gasphasenreaktionen durch die Massenspektrometrie erhalten werden.^[7,12]

In Gasphasen sowie in kondensierten Phasen können Reaktionskinetiken durch UV/VIS-Spektroskopie, Schwingungsspektroskopie oder Kernresonanzspektroskopie untersucht werden. Da es sich hier zum Teil auch um Analysemethoden handelt, die quantitative Aussagen liefern können, ist das Anwendungsspektrum groß.^[7] Diese Analysemethoden sind besonders gut für die mechanistischen Untersuchung von Reaktionskinetiken geeignet, da sie zusätzlich noch zerstörungsfrei sind. Für die Kernresonanz- und die UV/VIS-Spektroskopie sind in Abschnitt 2.2 Beispiele erläutert. Außerdem wird in Kapitel Abschnitt 2.3



auf das Phänomen der Photochromie und die kinetischen Untersuchungen von lichtinduzierten reversiblen Reaktionen mittels NMR-Spektroskopie eingegangen.



2 Stand der Forschung

2.1 Einsatz der NMR-Spektroskopie in der Strukturaufklärung

Der Einsatz von NMR-spektroskopischen Messungen zur Strukturaufklärung wird schon im chemischen Grundstudium thematisiert.^[7] Die NMR-Spektroskopie wird hier vor allem für die Umsatz- und Produktkontrolle von vorher synthetisierten organischen Molekülen eingesetzt. Häufig sind die NMR-Spektren der synthetisierten Substanz oder einer verwandten Struktur bekannt, sodass hier ein Vergleich der Spektren mit Literaturspektren genügt. Bei vorher unbekannten Substanzen wird zusätzlich noch auf andere komplementäre Spektroskopiearten, wie den in Kapitel 1 erwähnten, zurückgegriffen.

Während dieses Vorgehen für einfache Strukturen und Fragestellungen durchgeführt werden kann, benötigen komplexere Moleküle häufig fortgeschrittenere Mess- und Auswertemethoden.^[7] In klassischen Hochfeld-NMR-Spektren organischer Moleküle in isotropen Lösungen sind nur zwei der vier NMR-Parameter - chemische Verschiebung, skalare Kopplung, dipolare und quadrupolare Kopplung - sichtbar.^[13] Während die isotrope chemische Verschiebung und skalare Kopplung direkt beobachtbar sind, werden deren anisotrope Teile sowie magnetische Multipolwechselwirkungen durch schnelle ungerichtete Rotationsbewegung gemittelt und sind nur in ihrem Anteil zur Relaxation bemerkbar.

Der nächste Abschnitt befasst sich mit den aus isotropen NMR-Spektren erhaltenen Strukturinformationen mit kurzer Erklärung der NMR-Parameter, wohingegen der darauf folgende Abschnitt eine Einführung in anisotrope NMR-Parameter gibt.

2.1.1 Strukturaufklärung mit Hilfe isotroper NMR-Spektren

Konnektivität

Aus vielen NMR-Spektren können über die Integrale bei einer spezifischen **chemischen Verschiebung**, die Anzahl chemisch-äquivalenter Kerne, sowie aus der vorliegenden Multiplizität und der **skalaren Kopplungskonstante** Informationen über die Konstitution der zu untersuchenden Verbindung erhalten werden. Dieser Sachverhalt wird im folgenden kurz erläutert.

Die Resonanzfrequenz ν_j eines Kerns j ist abhängig von seinem magnetogyrischen Verhältnis γ_j und dem äußeren magnetischen Feld B_0 , sowie der spezifischen Umgebung, in der sich der jeweilige Kern befindet (Gleichung 2.1).^[7] Die Messbedingungen seien hier so gewählt, dass B_0 über das beobachtete Probenvolumen als konstant angenommen werden kann. Das äußere Magnetfeld B_0 wird durch die Elektronen in der Nähe des Kerns so moduliert, dass das lokale Magnetfeld B_{lokal} , was der Kern j erfährt, durch $B_{\text{lokal}} = B_0(1 - \sigma_j)$ ausgedrückt werden kann. Hierbei beschreibt die dimensionslose Abschirmungskonstante σ_j quantitativ die vorliegende Abschirmung, d.h. die lokale Modulation von B_0 durch die Elektronen.

$$\nu_j = \frac{\gamma_j B_0 (1 - \sigma_j)}{2\pi} \quad (2.1)$$

Um keine Abhängigkeit von der Stärke des äußeren Magnetfeldes zu zeigen, wird die chemische Verschiebung δ definiert, welche auftretende Frequenzunterschiede auf die Frequenz einer Referenzsubstanz (hier j) bezieht (Gleichung 2.2).

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_j} = \frac{\sigma_j - \sigma_k}{1 - \sigma_j} \quad (2.2)$$

Die Abschirmungskonstante σ und damit die chemische Verschiebung eines Kerns gibt somit Auskunft über die chemische Umgebung, in der sich der Kern befindet, und kann zur Unterscheidung chemisch inäquivalenter Gruppen herangezogen werden. Wird die Abschirmung des Feldes am beobachteten Kern zum Beispiel durch elektronenziehende Gruppen (wie Heteroatome mit höherer Elektronegativität) verringert (σ_k wird kleiner), dann resultiert dies in einer höheren Frequenz ν und damit einer höheren chemischen Verschiebung δ . Eine grobe Einteilung von funktionellen Gruppen kann also schon allein durch die chemischen Verschiebung der Kerne vorgenommen werden.

Wie die chemische Verschiebung enthält auch die **skalare Kopplung** (auch indirekte oder Spin-Spin-Kopplung genannt) Informationen über die Konstitution der Verbindung. So gilt generell für Kerne mit einer Kernspinquantenzahl von $1/2$, dass sie in Signale mit $(n+1)$ -Linien aufspalten, wobei n die Anzahl der über chemische Bindungen gebundenen chemisch-äquivalenten Kernen in Nachbarschaft angibt. Der Abstand zwischen den Linien gibt die Kopplungskonstante XJ in Hz an und ist bei miteinander koppelnden Kernen gleich groß. X gibt die Anzahl der Bindungen an, über die eine Kopplung beobachtet wird. Solange die Kopplungskonstante klein gegenüber der chemischen Verschiebung der koppelnden Kerne ist, wird von Spektren erster Ordnung gesprochen.^[14] Bei Spektren höherer Ordnung ($\frac{\Delta \nu}{J} \leq 10$) kann es zu starker Kopplung (Dacheffekt) kommen, die die Extraktion der Kopplungskonstante J aus dem Abstand der Linien erschwert.^[15] Im Falle von Spektren erster Ordnung lässt sich somit durch die Multiplizitäten der Signale erkennen, wieviele chemisch äquivalente Kerne sich in Nachbarschaft des betrachteten Kerns befinden.

Konfiguration und Konformation

Ist die Konstitution der Verbindung durch vorangegangene NMR-Studien bekannt, kann aus der skalaren Kopplung weitere Informationen über die relative Konfiguration und über die Konformation gezogen werden. So beschreibt die KARPLUS-Gleichung den Zusammenhang zwischen der Proton-Proton-Kopplungskonstante $^3J_{HH}$ und dem von den Protonen aufgespannten Diederwinkel ϕ (Abbildung 2.1).^[16,17] Da es sich hierbei und bei den weiterentwickelten empirischen Formeln für heteronukleare vicinale Kopplungskonstanten $^3J_{HC}$ nur um eine Abschätzung handelt, ist ihre Güte stark von den empirischen Faktoren und den dafür verwendeten Strukturen abhängig.^[2] Um verlässliche Werte für die untersuchte Verbindung zu erhalten, müsste eine Parametrisierung mit möglichst vielen ähnlichen

Strukturfragmenten für die unterschiedlichen Strukturtypen (und etwaige enthaltene Kerne) durchgeführt werden. Die genaue Kenntnis dieser Diederwinkel für alle in organischen Molekülen auftretenden Strukturfragmente ist meist nicht gegeben, wodurch eine exakte Analyse über die empirische KARPLUS-Beziehung meist nicht möglich ist. Auch die $^2J_{\text{HC}}$ -Werte können stereochemische Informationen beinhalten. So ist ihre Größe abhängig vom Diederwinkel zwischen einem Proton und einem an den koppelnden Kohlenstoff gebundenen elektronegativen Atom Z (wie Sauerstoff oder Stickstoff, Abbildung 2.1).^[18]

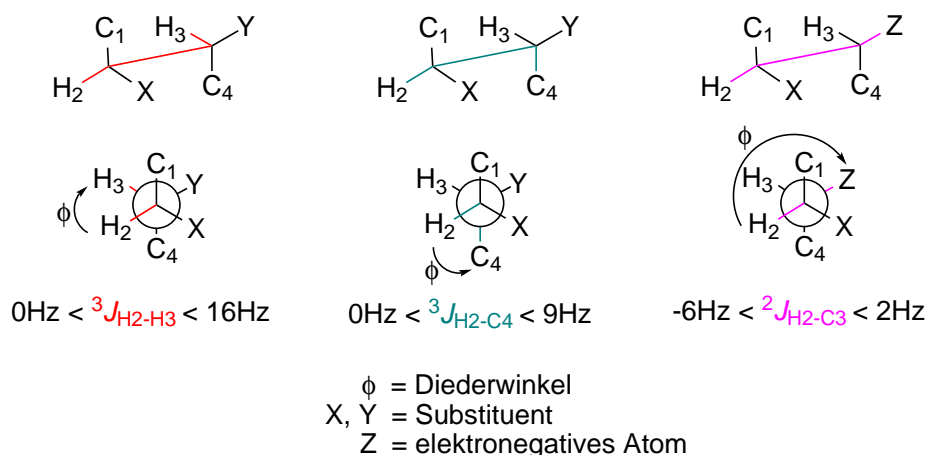


Abbildung 2.1.: Newman-Projektionen der gestaffelten Rotamere nach BIFULCO ET AL..^[2]

Wird die NEWMAN-Projektion eines Molekülsegments betrachtet, kann die Größe der Diederwinkel zwischen den interessierenden Atomen zunächst abgeschätzt werden. Zur abschließenden Konformations- und Konfigurationsanalyse werden dann die gefundenen Kopplungskonstanten mit den für alle möglichen Konfigurationen und Konformationen vorhergesagten Kopplungskonstanten verglichen. Diese Methode wurde von der Gruppe um MURATA umfassend beschrieben und mit großen Erfolg in der Bestimmung der diastereomeren Beziehung in verschiedenen Peptiden eingesetzt.^[2,19]

Ein Problem der Kopplungskonstanten-basierten Konfigurationsanalyse ist die alleinige Betrachtung von gestaffelten Rotameren. Sobald ein Konformer von dieser idealen Staffelung mit mehr als 15° abweicht, kann dies bei der Konfigurationsanalyse zu falschen Ergebnissen führen. Außerdem wird davon ausgegangen, dass nur ein Hauptrotamer die Größe der NMR-Parameter bestimmt und die Möglichkeit, dass die beiden übrigen Rotamere anteilig Einfluss ausüben, wird vernachlässigt.^[2] Nichts desto trotz bietet die Analyse der Kopplungskonstanten eine gute Möglichkeit Informationen über Winkel im Molekül zu erhalten. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Wert einer Kopplungskonstante durch die Form der KARPLUS-Kurve bis zu vier Winkeln (zwischen 0 und 360°) entsprechen kann (4fache Entartung).

Ein qualitatives Beispiel zum Einsatz der skalaren Kopplung in der Strukturaufklärung bietet die Betrachtung der vicinalen Kopplung zwischen den axialen und äquatorialen Protonen in der Sesselkonformation des Cyclohexans (Abbildung 2.2).^[15] Eine Einteilung der vicinalen Kopplung in die drei Möglichkeiten (axial-axial, axial-äquatorial und äquatorial-äquatorial) ermöglicht die Zuordnung der Signale zu den koppelnden Kernen oder im Umkehrschluss eine Aussage über die geometrische Beziehung zwischen zwei Kernen. Diese Betrachtung wird sehr häufig in Sesselkonformationen-bildenden Zuckerverbindungen eingesetzt.^[15]

Neben den direkt beobachtbaren NMR-Parametern (chemische Verschiebung und skalare Kopplung) ist auch die dipolare Kopplung indirekt in isotropen NMR-Spektren durch die **Kern-OVERHAUSER-Verstärkung**

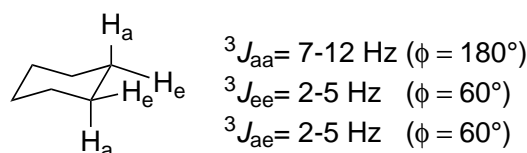


Abbildung 2.2.: Sesselkonformation des Cyclohexans mit eingezeichneten axialen (a) und äquatorialen (e) Protonen (nach HESSE ET AL.).^[15]

(NOE) beobachtbar. Der NOE gibt Informationen über die räumliche Nähe von dipolar koppelnden Spins und wird meist zur Bestimmung relativer Konfiguration und molekularer Konformation benutzt.^[20]

Zur näheren Erläuterung des NOE werden zwei homonukleare Kerne I und S mit einer Kernspinquantenzahl von 1/2 betrachtet. Für die weitere Betrachtung wird angenommen, dass sie sich in einem starren Molekül befinden, welches sich schnell isotrop bewegt, und keine skalare, aber dipolare Kopplung zeigen.

Im thermischen Gleichgewicht herrscht die in Abbildung 2.3 gezeigte Aufspaltung der Energieniveaus vor. Hierbei wird die Energiedifferenz hervorgerufen durch die chemische Verschiebung beider Spins nicht betrachtet, da diese im Vergleich zur Larmorfrequenz klein ist. Die Populationsunterschiede der vier Spinzustände sind als Intensitäten der Resonanzen im NMR-Spektrum zusehen. Der energetisch günstigste Zustand $\alpha\alpha$ ist höher populiert ($N + \Delta$) als die energetisch äquivalenten Zustände $\beta\alpha$ und $\alpha\beta$ und diese sind wiederum höher populiert als $\beta\beta$. Die Übergangsratenkonstanten W zwischen den einzelnen Zuständen können in die Ein-Quanten-Übergangsratenkonstanten W_1 (bzw. W_1^S und W_1^I), die Doppel-Quanten-Ratenkonstante W_2 und die Null-Quanten-Ratenkonstante W_0 gruppiert werden, entsprechend der Änderung des Gesamtdrehimpulses des betrachteten Systems. Die beiden letzten Übergänge werden durch einen simultanen Flip beider Spins verursacht und sind Ursache für Kreuzrelaxation. Es handelt sich hier um „verbotene“ Übergänge, die weder direkt angeregt noch detektiert werden können. Ihr Beitrag zu Relaxationspfaden ist allerdings messbar.

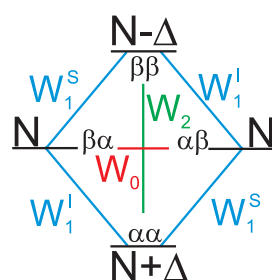


Abbildung 2.3.: Energieniveaudiagramm zweier Kerne I und S im Gleichgewicht mit einer Kernspinquantenzahl von 1/2 (nach CLARIDGE).^[20] W_1^S und W_1^I bezeichnen die Ein-Quanten-Übergänge, W_2 und W_0 die Zwei- bzw. Null-Quanten-Übergänge. Neben der Angabe der Zustände der Spins durch α bzw. β , gibt N, $N+\Delta$ und $N-\Delta$ die Population der jeweiligen Spinzustände an.

Bei der Doppel-Quanten- und der Null-Quanten-Relaxation ändern sich die Besetzungspopulationen derart, dass es zu einer Intensitätsänderung der spektroskopierbaren Übergänge dem NOE kommt. Die Stärke dieser Intensitätsänderung ist unmittelbar abhängig von der Kreuzrelaxationsrate (Gleichung 2.3).

$$\sigma_{IS} = W_2 - W_0 \quad (2.3)$$

Für ein homonukleares System mit $\omega_I = \omega_S (\approx \omega_0, \text{ der Transmitterfrequenz})$, unter Annahme isotroper Reorientierung des untersuchten Moleküls, kann die Kreuzrelaxationsrate (σ_{IS}) durch das in Gleichung 2.4 dargestellte Proportionalitätsverhalten beschrieben werden (r_{IS} ist der Abstand zwischen den beiden Kernen.).^[20]

$$\sigma_{IS} \propto \gamma^4 \left\{ \frac{6}{1 + 4\omega_0^2 \tau_C^2} - 1 \right\} \frac{\tau_C}{r_{IS}^6} \quad (2.4)$$

Die Korrelationszeit τ_C , die als Maß für die ungerichtete Rotation des Moleküls genutzt wird, wird als gleich für alle betrachteten Kernspins angesehen. Kleine Werte für τ_C , d.h. kleine schnelle rotierende Moleküle in niedrig viskosen Medien, begünstigen W_2 -Übergänge und führen zu einem maximalen NOE (*extreme narrowing limit*). Das andere Extrem, große Werte für τ_C , führt zu maximal negativen NOE-Werten und wird meist für große Biomoleküle erhalten. Im Übergang zwischen diesen beiden Extremen können sich die Kreuzrelaxationen aufheben ($W_2 = W_0$), so dass der NOE nicht mehr beobachtbar ist. Vor allem Moleküle mit molaren Massen zwischen 1000 und 2000 g/mol fallen in dieses Regime, sodass klassische NOE-Spektren für Verbindungen dieser Größe schwer zu erhalten sind. Abhilfe schafft hier der *rotating frame NOE* (auch ROE genannt), der für alle Rotationsraten positive Werte annimmt.^[20]

Die Wachstumsrate des NOE zu Beginn der Mischzeit (kleine τ_M , *Initial rate approximation*) ist von der Kreuzrelaxationsrate abhängig und kann durch Gleichung 2.5 wiedergegeben werden (transienter NOE).^[20]

$$\eta_I \{S\} = 2\sigma_{IS}\tau_M \quad (2.5)$$

In diesem Bereich zeigt der NOE eine lineare Abhängigkeit zur Mischzeit (Abbildung 2.4). Bei längeren Mischzeiten beginnt die Spinrelaxation gegen die Kreuzrelaxation zu arbeiten. Zusätzlich kommt es zur Spindiffusion, woraufhin die Aufbaukurve des NOE abflacht, bis sie gegen Null läuft.

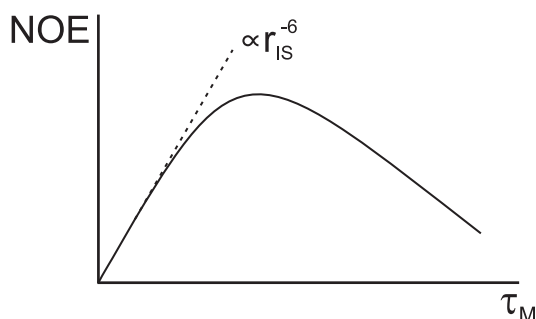


Abbildung 2.4.: Verhalten des transienten NOE bei verschiedenen Mischzeiten nach CLARIDGE.^[20]

Wenn die Korrelationszeit τ_C für alle Spins bekannt wäre, dann könnte aus dem NOE direkt der Abstand r_{IS} bestimmt werden. Meistens jedoch ist die Korrelationszeit unbekannt und die Abstandsinformationen werden über einen bekannten internen Referenzabstand (r_{XY}) im Molekül erhalten (Gleichung 2.6).^[20]

$$\frac{\eta_I \{S\}}{\eta_X \{Y\}} = \frac{r_{IS}^{-6}}{r_{XY}^{-6}} \quad (2.6)$$

Aus einem Vergleich der NOE-Intensitäten kann somit der vorher unbekannte Abstand ermittelt werden. Molekulare Flexibilität in den untersuchten Molekülen kann zu unterschiedlichen Korrelationszeiten, wodurch Gleichung 2.6 nicht mehr gültig ist, führen. Daneben kann eine konformationelle Mittelung der Abstände zu niedrige Abstandswerte generieren.

Messungen des transienten NOEs sind vor allem für Proteine und Peptide üblich. 2002 wurde KURT WÜTHRICH „...for his development of nuclear magnetic resonance spectroscopy for determining the three-dimensional structure of biological macromolecules in solution“ der Chemie Nobelpreis verliehen.^[21] Unter anderem hat er sich mit der sequentiellen Zuordnung von Proteinen und Peptiden über NOE-Messungen befasst.^[22] Hierbei wird klassischer Weise der transiente NOE zwischen dem α -Proton einer Aminosäure und der NH-Gruppe der nächsten Aminosäure betrachtet und so die Sequenz der Aminosäuren entlang des Proteinrückgrades zugeordnet.^[23,24]

Auch die stereochemische Analyse hinreichend starrer Moleküle oder Moleküle mit bekannten Konformationen, wie die Analyse zyklischer Verbindungen, ist aus den Proton-Proton-Kopplungskonstanten und den Intensitäten des NOE möglich. So wurde die Stereochemie des Cycloadduktes **1** aus 2D-NOESY-Spektren als *endo* bestimmt (Abbildung 2.5).^[25]

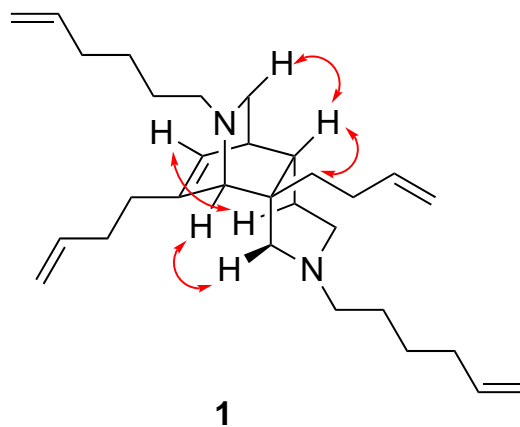


Abbildung 2.5.: Literaturbeispiel für die Anwendung des transienten NOE zur Bestimmung der relativen Konfiguration des Cycloadduktes **1** nach CLARIDGE.^[20,25]

Während NOE-Intensitäten rasch mit dem Abstand der involvierten Protonen abnehmen und die KARPLUS-Beziehung von experimentell bestimmten Korrekturfaktoren abhängig ist, kann durch Betrachtung der **kreuzkorrelierten Relaxation** direkt ein Winkel zwischen zwei Vektoren von zwei Kernpaaren bestimmt werden.^[26] Hierbei ist die Anzahl an Bindungen, die zwischen den beiden internuklearen Vektoren liegen, prinzipiell unerheblich, es gibt jedoch experimentelle Limitierungen (meist ist eine Isotopenmarkierung vorteilhaft). Obwohl in der Festkörper-NMR-Spektroskopie der Einsatz dipolarer Kopplungen zur Bestimmung von Winkeln zwischen Tensoren weit verbreitet ist,^[27] kam deren Messung über kreuzkorrelierte Relaxation in der flüssig NMR-Spektroskopie nur vereinzelt zum Einsatz.^[26,28,29]

2.1.2 Anisotrope NMR-Parameter in der Strukturaufklärung

Die im letzten Abschnitt erwähnte dipolare Kopplung, welche sich in isotropen Spektren nur durch ihren Einfluss auf die Relaxationswege bemerkbar macht, kann in Proben mit einer Vorzugsausrichtung des Analyten im Magnetfeld (sogenannte anisotrope Proben) direkt beobachtet werden. Hierfür werden spezielle Orientierungsmedien benötigt, die die Bewegung des Analytmoleküls derart einschränken, dass nicht mehr jede Taumelbewegung gleich wahrscheinlich ist. Während bei den anfänglich untersuchten Orientierungsmedien,^[30,31] eine derartig starke Orientierung induziert wurde, dass die dipolaren Kopplungen der Verbindungen wesentlich größer als die skalaren Kopplungen waren, ist es durch die Wahl schwach orientierender Medien gelungen, die Größenordnung beider Kopplungen anzugleichen bzw. die dipolare Kopplung stark zu reduzieren ($D < J$).^[13] Waren die Spektren stark orientierter Moleküle noch kompliziert und nur mit geeigneten Berechnungsmethoden auswertbar, so unterscheidet sich die Auflösung der Spektren der schwach orientierten Moleküle nur gering von der der isotropen Spektren.^[13]

Für zwei koppelnde Kerne j und k kann aus NMR-Spektren (z.B. CLIP-HSQC-Spektren)^[32] bei isotropen Bedingungen die skalare Kopplungskonstante J_{jk} und bei anisotropen Bedingungen die totale Kopplungskonstante T_{jk} erhalten werden.^[33] Aus der Differenz der beiden Kopplungskonstanten ergibt sich die dipolare Restkopplung (*residual dipolar coupling*, RDC, Gleichung 2.7).^[34,35]

$$T = J + 2D \quad (2.7)$$

Der anisotrope Beitrag der skalaren Kopplung kann für leichte Kerne vernachlässigt werden, wodurch folgende Formel zur Berechnung der RDCs in starren Molekülen gilt:^[35,36]

$$D_{jk} = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\mu_0}{8\pi^2} \right) \cdot \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar}{r_{jk}^3} \langle 3\cos^2\Theta_{jk} - 1 \rangle. \quad (2.8)$$

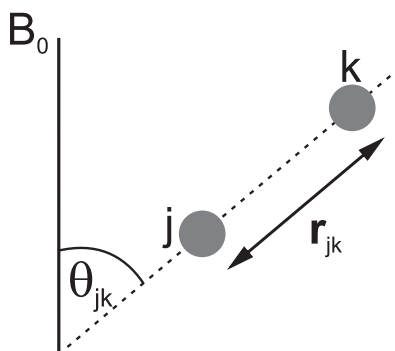


Abbildung 2.6.: Zwei Kerne j und k in einem starren Molekül mit Abstand r_{jk} und Winkel Θ_{jk} im externen Magnetfeld B_0 nach BÖTTCHER ET AL..^[35]

Θ_{jk} gibt hierbei den aufgespannten Winkel zwischen dem internuklearen Vektor \mathbf{r}_{jk} , und dem externen magnetischen Feld B_0 an. Die eckigen Klammern implizieren die zeitliche Mittelung der dipolaren Kopplung über die verschiedenen Orientierungszustände des Moleküls (Abbildung 2.6).

Die Vorzugsausrichtung eines Moleküls kann über verschiedene Methoden induziert werden. Neben der Ausrichtung über nematische Flüssigkristalle oder anisotrop komprimierte Gele, kann die Orientierung auch über die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität einer Verbindung mit paramagnetischen Resten ermöglicht werden. Letztere Methode stellt, aufgrund einer fehlenden Auswahl an speziell für organische Substanzen kompatiblen Alignmentmedien, eine Ausnahme dar.^[35,37] Während thermotrope Flüssigkristalle häufig eine zu starke Orientierung aufweisen, übertragen lyotrope Flüssigkristalle (wie Poly- γ -benzyl-L-glutamat, kurz: PBLG) meist eine geeignet kleine Orientierung auf Moleküle für Strukturuntersuchungen.^[33,38]

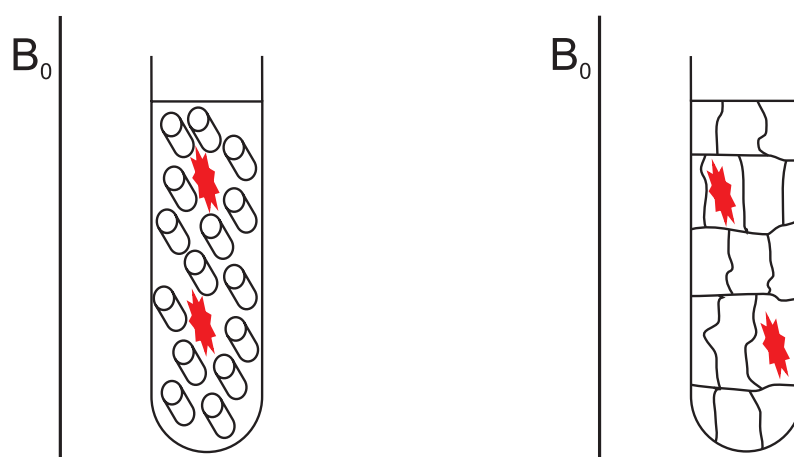


Abbildung 2.7.: Wechselwirkungsschema einer flüssigkristallinen Phase (links) und eines gestreckten Polymers (SAG, rechts) mit einem Analyten im Magnetfeld.

Die Ausrichtung der helikal-chiralen Strukturen der Homopolypeptide im Magnetfeld wird zum Teil auf einen Analyten übertragen (Abbildung 2.7) und so die geeignete Vorzugsausrichtung zur Messung der RDCs induziert.^[35] Ein Problem der flüssigkristallinen Phasen ist, dass die Orientierung erst ab einer kritischen Konzentration des Peptides im jeweiligen Lösungsmittel entsteht, darunter liegen isotrope Bedingungen vor.^[38] Eine bessere Skalierbarkeit der Orientierung kann durch die Komprimierung bzw. Streckung von Polymergele (*Strain-induced Alignment in a Gel*, SAG) wie Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) erlangt werden.^[39] Durch anisotropes Quellen bilden sich Hohlräume im Polymergerüst aus, in denen sich der Analyt entlang eines Vorzugswinkels ausrichtet (Abbildung 2.7, rechts). Diese Hohlräume lassen sich durch einen Dehnungsapparat verändern und dadurch die gewünschte Orientierungsstärke einstellen.^[40]

Eine Skalierung der Ausrichtungsgröße zur Extraktion von RDCs kann auch durch Rotation der orientierten Proben bei unterschiedlichen Winkeln im Bereich des magischen Winkels erzeugt werden.^[41,42]

Eine der einfachsten Methoden um Strukturinformationen aus den RDCs zu erhalten, ist die Untersuchung der Parallelität verschiedener Bindungen. Da für parallele Bindungen bzw. internukleare Vektoren die selbe Größe des RDCs über eine Bindung erhalten wird, können durch den Vergleich der RDC-Werte zum Beispiel axiale bzw. äquatoriale Protonen in einem Sechsring unterschieden werden.^[43]

In den meisten anderen Fällen wird die Vorzugsausrichtung des Analyten über einen Orientierungstensor \mathbf{S} (SAUPE-Matrix) beschrieben.^[30] Zur Bestimmung der Matrix sind mindestens fünf linear unabhängige

RDCs notwendig. Um Strukturinformationen zu erhalten, werden nun in den meisten Fällen die experimentell ermittelten RDCs D_{exp} mit berechneten RDCs D_{ber} aus verschiedenen Strukturvorschlägen verglichen (Abbildung 2.8). Für ein starres Molekül ist die Anzahl der möglichen Strukturen, da es hier meist nur um die Bestimmung von Relativkonfiguration bzw. Diastereotopie geht, überschaubar und lässt sich durch eine endliche Anzahl an Diastereomeren (und Konformeren) ausdrücken.^[35]

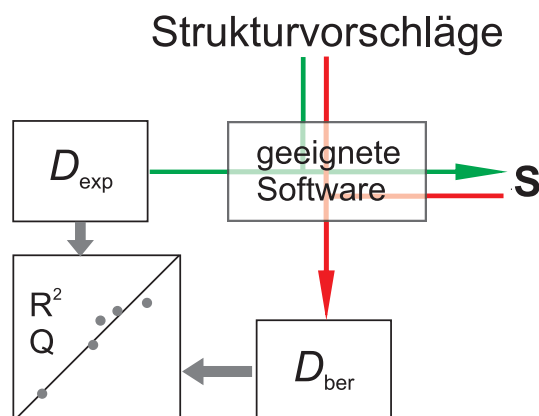


Abbildung 2.8.: Schematische Vorgehensweise der Strukturbestimmung eines starren Moleküls mittels RDCs nach BÖTTCHER ET AL..^[35]

Eine Unterscheidung der Strukturvorschläge kann nur für ausreichend definierte Fälle vorgenommen werden, bei denen mehr als fünf unabhängige RDCs eingesetzt werden. Andernfalls würden die Fits für alle Strukturvorschläge exzellente Übereinstimmungen zeigen und somit uneindeutige Ergebnisse liefern. Bei ausreichender Güte und Anzahl der RDCs ergibt sich die für die experimentellen Daten am besten passende Struktur aus dem besten Fit (Auftragung von D_{exp} gegen D_{ber}). Da nur die eingesetzten Strukturen als beste Strukturvorschläge in Frage kommen, ist es besonders wichtig, dass alle möglichen Strukturen der Verbindung in die Betrachtung mit einfließen.^[13] Kritische Überlegungen, ob tatsächlich alle möglichen Strukturen berücksichtigt werden, und eine eventuelle Gegenprobe der Daten sind bei dieser Vorgehensweise angebracht.

Als Gegenprobe für starre Moleküle, bei denen definitionsgemäß alle Molekülteile dieselbe mittlere Orientierung erfahren, kann aus den bekannten und bestimmten Molekülteilen ein Orientierungstensor berechnet werden. Dieser Tensor wird dann in einer zweiten Rechnung für jeden in Frage kommenden Strukturvorschlag in RDCs für den unbekannten Molekülteil übersetzt und mit den gemessenen RDCs verglichen. Jener Strukturvorschlag ist richtig, bei dem die vorhergesagten RDCs den experimentell gemessenen RDCs entsprechen.^[13]

Kommt es zu keiner Übereinstimmung der berechneten und experimentellen RDCs, ist eventuell die „echte“ Struktur nicht unter den Strukturvorschlägen oder die Verbindung besitzt eine nicht vernachlässigbare Flexibilität.

Ist ein Molekül konformationell **flexibel**, kommt es zur Mittelung von den aus experimentellen Parametern extrahierten Winkeln und Abständen innerhalb des Moleküls. Diese NMR-Parameter (skalare Kopplung, NOE und RDC) mitteln sich nicht nur hinsichtlich der schnellen ungerichteten Bewegung im Raum, sondern auch durch die Flexibilität der Konformation. Viele für starre Moleküle geltende Bedingungen, sind nicht auf flexible Moleküle übertragbar.^[13] Dipolare Kopplungen in flexiblen Molekülen

beinhalten neben der zeitlichen Mittelung der Molekülrotation (eckige Klammern) die Mittelung über variierende Kernabstände r_{jk} (Gleichung 2.9).

$$D_{jk} = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\mu_0}{8\pi^2} \right) \cdot \gamma_j \gamma_k \hbar \left\langle \frac{3\cos^2\Theta_{jk} - 1}{r_{jk}^3} \right\rangle \quad (2.9)$$

Um flexible Moleküle mit dipolaren Kopplungen zu beschreiben, ist eine große Anzahl an RDC-Werten nötig, so dass in den meisten realen Fällen die Tensoren der Moleküle unterbestimmt sind. Trotzdem gibt es Beispiele für Konfigurationsbestimmungen an flexiblen Molekülen.^[44–46] Hierfür wird meistens die angenommene Anzahl an möglichen Konformeren aufgrund von Energieberechnungen oder anderen NMR-Parameterergebnissen reduziert und RDCs ähnlich wie für starre Moleküle an die Strukturen gefittet. Entweder kann ein Ensemble an Konformeren mit eigenen Orientierungstensoren an die experimentellen RDCs gefittet werden,^[44,45] oder es kann angenommen werden, dass alle Konformere durch einen gemeinsamen Orientierungstensor beschrieben werden können.^[46,47] Für eine exakte Beschreibung des flexiblen Moleküls müssten eigentlich für jedes mögliche Konformer fünf unabhängige RDCs erhalten werden (*Multi-Conformer-Multi-Tensor-Methode*). Da dies experimentell nur für eine geringe Anzahl an Konformere möglich ist, sind Annahmen, wie bei den beiden oben genannten Methoden angewandt wurden, unumgänglich.^[13]

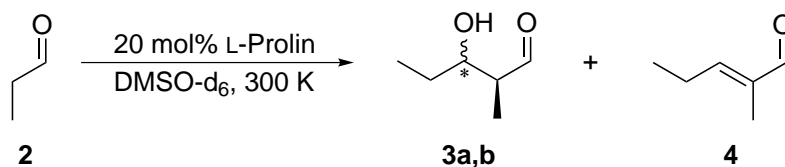
2.2 Mechanistische Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie

Da die Reaktivität einer Verbindung nicht nur über ihre Struktur, sondern auch über ihren Reaktionsmechanismus beschrieben werden kann, stellt der folgende Abschnitt NMR-basierte mechanistische Untersuchungen vor. Bei detaillierter Kenntnis des Reaktionsmechanismus sowie eventueller Intermediate lassen sich Substrat- und Katalysatordesign so verändern, dass Reaktionen effizienter zum gewünschten Produkt führen. Die Ersparnis an Zeit und unerwünschten Nebenprodukten, sowie die Kostenreduktion durch leistungsfähigere Katalysatoren sind einige der Vorteile, die durch die Aufklärung eines Mechanismus erreicht werden können.

Umso verständlicher ist es deshalb, dass mechanistische Studien in verschiedensten Teilbereichen der Chemie eingesetzt werden und häufig durch den Einsatz von NMR-spektroskopischer Methoden erfolgen. Grob lassen sich die mechanistischen Studien in zwei Teilbereiche einteilen. Den kinetischen Betrachtungen liegt meist ein theoretisches Modell oder eine Idee des Reaktionsverlaufs zugrunde und die mechanistische Aufklärung kann indirekt erfolgen. Die zweite Möglichkeit der mechanistischen Aufklärung erfolgt durch Untersuchungen der Intermediatstruktur und ist eng mit Strukturaufklärung der stabileren Edukte und Produkte verbunden. Sie beruht auf den Strukturanalysemethoden die in dem letzten Abschnitt 2.1 erwähnt wurden.

2.2.1 Aufklärung der Intermediatstruktur

Die Aufklärung eines Mechanismus kann als Bindeglied zwischen theoretischen, synthetischen und analytischen Arbeiten gesehen werden. Um einen vorgeschlagenen Mechanismus über strukturelle Informationen



Schema 2.2: L-Prolin-katalysierte Aldolreaktion von Propionaldehyd **2** zu den Diastereomeren **3a, b** und Produkt **4** nach SCHMID ET AL..^[9]

Bei dem dort untersuchten System war es möglich Enamin- und verwandte Intermediate NMR-spektroskopisch zuzuordnen und durch den zeitlichen Anteilsverlauf der Produkte, Edukte **und** Intermediate kinetische Modelle aufzustellen.^[9,59] Andere katalysierte Reaktionen, bei denen der Katalysator in sehr viel geringeren Anteilen als hier das Prolin (20 mol%) eingesetzt wird, bieten aufgrund der vergleichsweise geringen Sensitivität der NMR-Spektroskopie nicht die Möglichkeit die Katalysator-Intermediate während der Reaktion zu beobachten. Trotzdem ist es möglich für diese Reaktionen Mechanismen aufzuklären, wobei hierfür der Reaktionsverlauf des Produktes oder Eduktes durch ein postuliertes kinetische Modell beschrieben wird. Abschnitt 2.2.2 gibt eine kurze Erläuterung der kinetischen Vorgehensweise und Anwendungsbeispiele wieder.

2.2.2 Kinetische Betrachtungen

Um mechanistische Informationen aus der Kinetik einer Reaktion zu erhalten, muss wie erwähnt ein Modell der Reaktion erarbeitet werden, dass für die Reaktion als gültig angenommen wird.

Hierfür wird davon ausgegangen, dass eine Reaktion über eine Reihe an Elementarreaktionen ausgedrückt werden kann. Eine Elementarreaktion, also ein Reaktionsschritt der nicht weiter vereinfacht werden kann und bei dem keine Intermediate experimentell detektierbar sind, kann allgemein als Reaktionsgleichung ausgedrückt werden, wobei A und B die Edukte und Y und Z die Produkte darstellen.



Die kleinen Buchstaben geben die stöchiometrischen Koeffizienten der Verbindungen an. Idealerweise lässt sich nun aus der Elementarreaktion das Geschwindigkeitsgesetz (2.11) ableiten, häufig ist die Verifizierung des Geschwindigkeitsgesetzes allerdings nur empirisch möglich.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dc_Y}{dt} = k c_A^\alpha c_B^\beta \quad (2.11)$$

Wobei α und β die Ordnung in Bezug auf die jeweilige Substanz und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion angibt. Die Gesamtordnung n einer Reaktion setzt sich aus der Summe der Teilordnungen der Substanzen zusammen ($n = \alpha + \beta$). Umso komplexer die Reaktionen werden, umso mehr Elementar-

schritte müssen zusammengefasst und Annahmen getroffen werden. Für eine Folgereaktion von A über M zu Z mit der Reaktionsgleichung



kann für den Zerfall von A gegebenenfalls in manchen Fällen noch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Formel 2.13) formuliert werden, wobei die Bildung und der Zerfall von M komplexer beschrieben werden muss (Formel 2.14).

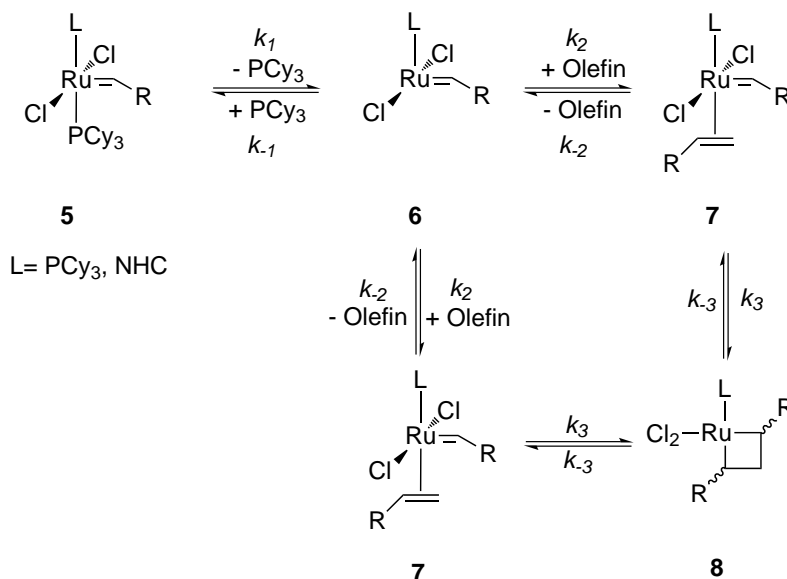
$$v = \frac{dc_A}{dt} = -k_1^a c_A \quad (2.13)$$

$$v = \frac{dc_M}{dt} = k_1^a c_A - k_1^m c_M \quad (2.14)$$

Je nach dem Größenverhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1^a und k_1^m können hier weitere Vereinfachungen wie eine Quasistationarität nach BODENSTEIN oder ähnliches getroffen werden. Auf jeden Fall wird deutlich, dass die Beschreibung einer Reaktion ein Zusammenspiel zwischen theoretischen Annahmen und empirisch gefundenen Reaktionsverläufen voraussetzt. Wobei die Beschreibung stark von der Güte und Komplexität des kinetischen Modells abhängt. Durch Identifizierung des langsamsten Elementarschrittes kann die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion verstanden und modifiziert werden, dieser Schritt wird daher auch als geschwindigkeitsbestimmend betitelt. Aus der Molekularität des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes kann gegebenenfalls ermittelt werden, ob der Übergangszustand oder das Intermediat uni- oder bimolekularen (oder höher molekularen) Ursprungs sind.

Die im letzten Abschnitt erwähnte Metathesereaktion wurde auch kinetisch betrachtet.^[60,61] Die Metathesereaktion kann grob in drei Reaktionsschritte, die Aktivierung, die Deaktivierung und die Katalyse eingeteilt werden. Wobei die Aktivierung der jeweiligen Metathesekatalysatoren als geschwindigkeitsbestimmender Schritt verstanden und daher eingehend untersucht wurde.^[60,62] Als Aktivierung wird für die Metathesereaktion des GRUBBS-Komplexes **5** die dissoziative Abspaltung des Phosphins hin zu dem aktivierten Komplex **6** bezeichnet (Schema 2.3). Durch UV/VIS- und NMR-spektroskopische Untersuchungen (^1H und ^{31}P) konnten die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Schritte unter anderem zu den Komplexen **7** und **8** unter der Annahme der Quasistationarität des Komplexes **6** (außer der Dissoziation sind alle anderen Reaktion sehr schnell) erhalten werden.^[61] Schließlich konnte die kinetische Betrachtung die gesteigerte Aktivität des Komplexes **5** mit $\text{L}=\text{NHC}$ erklären, wodurch neue Katalysatoren zielgerichteter synthetisiert werden können.^[60,61,63]

Für GRUBBS HOVEYDA-Katalysatoren, die auf *N*-heterocyclischen Carben- und Isopropoxybenzyliden-Liganden basieren (Abbildung 2.9), konnte durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen ebenfalls gezeigt werden, dass die Initiierung geschwindigkeitsbestimmend ist.^[10] Da durch UV/VIS-Spektroskopie



Schema 2.3: Von SANFORD untersuchte Aktivierungsschritte der Olefinmetathesereaktion.^[61]

nur Reaktionen oder Verbindungen mit UV/VIS-aktiven Gruppen beobachtet werden können, lassen sich außer der Initiierung die Folgeschritte einer katalytischen Reaktion (die Katalyse selbst und die Deaktivierung des Katalysators) bei diesem System schlechter untersuchen.^[64] An dieser Stelle kann zum Beispiel auf die NMR-Spektroskopie als zerstörungsfreie Methode zurückgegriffen werden (Siehe hierzu Abschnitt 4.2).

2.2.3 (NMR-spektroskopische) Methoden zur kinetischen Untersuchung

Um Reaktionsverläufe verifizieren und Intermediate durch Experimente belegen zu können, werden entsprechende Analysemethoden zur Beobachtung der Mechanismen benötigt. Als Spektroskopiearten für kinetischen Untersuchungen bieten sich quantitative Methoden wie die UV/VIS- und NMR-Spektroskopie an. Neben der benötigten Quantität kann es für die Beobachtung möglichst aller zum Teil schneller Teilschritte einer Reaktion nötig sein neuartige Methoden und Geräte für die NMR-Spektroskopie zu entwickeln. Wenn die Reaktion zum Beispiel schnell in Bezug auf der NMR-Zeitskala (in wenigen Sekunden) verläuft und dadurch die Zeit der Mischung der Reaktanden sehr wichtig ist, kommen so genannte *Rapid Injection*-Geräte zum Einsatz.^[65–67] Hierbei wird manuell oder pneumatisch die Reaktandenlösung in das Reaktionsvolumen im NMR-Spektrometer gespritzt und teilweise automatisch die Akquisition ausgelöst.

Eine der gängigsten Möglichkeiten, um mehr NMR-Messungen in der gleichen Zeit durchführen zu können, die keine Modifikation des Spektrometers benötigt, ist die Anregung des Systems durch einen kleinwinkligen Puls statt eines 90°-Pulses. Hierdurch wird die Zeit, die das System braucht, um wieder in die Ausgangslage (vor der Anregung) zurückzukehren, verringert.^[68] Diese Messart führt allerdings zu einem Sensitivitätsverlust, da die messbare Nettomagnetisierung ebenfalls reduziert wird.

Einen anderen Ansatz zur Messung schneller und sehr schneller Reaktionen bieten NMR-Experimente, die durch die Aufnahme von räumlich-selektiven und frequenz-verschobenen kontinuierlichen NMR-Spektren die zeitliche Auflösung in den Millisekundenbereich erhöhen, in dem pro Spektrum nur kleine

Teilbereiche der Probe vermessen werden.^[66,69] Die *Ultrafast*-Methoden nutzen ebenfalls eine räumlich-zeitliche Kodierung aus, sodass ganze 2D-NMR-Spektren in einem Scan gemessen werden können, wodurch neben der kinetischen Untersuchung auch Zuordnungen vorgenommen werden könnten.^[11,70] Durch ASAP bzw. neuartige Aufnahme-Methoden (NUS) kann die zeitliche Auflösung erhöht werden, indem die Wartezeit zwischen den Spektren bzw. die Aufnahmezeit verkürzt wird.^[71,72]

Neben diesen rein NMR-basierten Messmethoden und Reaktionsmonitoring-Geräten können auch kombinierte Spektroskopie-Systeme zur kinetischen Untersuchung von Reaktionen eingesetzt werden. Diese kombinierten Methoden ermöglichen es die gleiche Probenlösung bei den selben Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur und Konzentration) zu vermessen und so treten eventuelle Konformationsunterschiede des Analyten beim Wechsel der Spektroskopieart nicht auf.^[73] Für die Kopplung von NMR-Spektrometern an chromatographische Analytikmethoden, wie HPLC oder GC, ist zur Messung ein kontinuierlicher Fluss oder ein gestoppter Fluss notwendig.^[74] Diese Bedingungen werden meist durch spezielle und teure NMR-Probenköpfe realisiert, aber es gibt auch Fluss-Zellen, bei denen kontinuierlich Reaktionslösung aus einem Reaktionsgefäß in das NMR-Spektrometer geleitet wird.^[74-76] Hierbei ist der Einsatz der Fluss-Zellen nicht auf Hochfeld-NMR-Geräte beschränkt, sondern kann - abhängig vom zu untersuchenden System - auch in kostengünstigeren Benchtop-NMR-Geräte zum Einsatz kommen.^[77]

Als eine weitere mit NMR-koppelbare Spektroskopieart ist die UV/VIS-Spektroskopie zu nennen, die sich wie oben erwähnt sehr gut für mechanistische Untersuchungen eignet. Auch hierzu ist wieder ein spezieller NMR-Probenkopf nötig, der zusätzlich mit einem Kanal für die Faser-basierte optische Reflexionseinheit ausgestattet ist.^[73] KOEPPE ET AL. konnten mit ihrem NMR-UV/VIS-kombinierten System die Wasserstoffbrückenbindung von Phenol-Carboxylat-Komplexen untersuchen und einen Zusammenhang zwischen den UV/VIS-Banden des Phenols und den zugehörigen NMR-chemischen Verschiebungen aufzeigen, was eine Korrelation zwischen UV/VIS-Bandenfrequenz und O-H-Distanz impliziert.^[78]

Sollen photochemische Reaktionen kinetisch untersucht werden, sind zusätzlich zu den obengenannten NMR-Techniken und kombinierten Methoden spezielle Bestrahlungseinheiten im (oder außerhalb des) NMR-Spektrometer nötig. Durch die Nutzung solcher Bestrahlungseinheiten können photochemische Reaktionen ausgelöst bzw. geschaltet oder durch kontinuierliche Bestrahlung die Vermessung metastabiler Verbindungen mit kurzer Halbwertszeit erst erlaubt werden. Die Schaltung mit Licht eignet sich hervorragend, um mit hoher räumlich-zeitlicher Auflösung eine Reaktion zu kontrollieren.^[79] Eine Erläuterung der Methoden mit Erklärung des Aufbaus erfolgt in Abschnitt 2.3.3 nach der Einführung in den organischen Photochromismus.

2.3 Photochromie

Der Begriff der Photochromie setzt sich aus den griechischen Wörtern *phos* für Licht und *chroma* Farbe zusammen und wurde von HIRSHBERG 1950 geprägt.^[80] Definitionsgemäß übergreift die Photochromie aber allgemein die durch Absorption elektromagnetischer Strahlung induzierte reversible Umwandlung einer chemischen Verbindung, egal ob sie farbig ist oder nicht. Die beiden Formen A und B einer chemischen Verbindung besitzen unterschiedliche Absorptionsspektren, was mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften einhergeht (Abbildung 2.10).^[81] Die gängigsten photochromen Systeme besitzen eine farblose oder blass gelbe stabile Form A und eine stark farbig Form B (positive Photochromie). Es gibt allerdings auch die negative oder inverse Photochromie, die vorliegt, wenn $\lambda_{\max}(\text{A}) > \lambda_{\max}(\text{B})$.

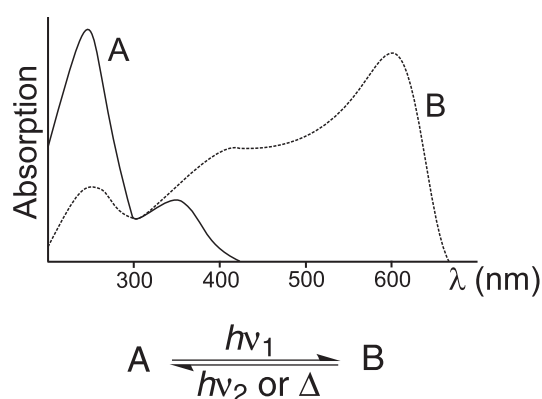
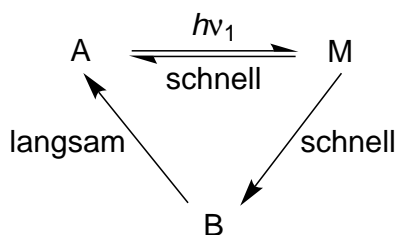


Abbildung 2.10.: Beispielhaftes UV/VIS-Spektrum der stabilen Form A (durchgezogene Linie) und der metastabilen Form B (gestrichelte Linie) nach BOUAS-LAURENT ET AL..^[81]

Die thermodynamisch stabilere Form A wird durch Bestrahlung in die metastabile Form B umgewandelt. Diese wiederum kann thermisch oder photochemisch wieder in die Ausgangsform A zurück reagieren (Abbildung 2.10).^[81] Die Kinetik der Hin- und Rückreaktion entspricht meist unimolekularen Reaktionen.^[82] Ausnahmen bilden zum Beispiel Prozesse die Photocycloadditionsreaktionen enthalten und daher bimolekular verlaufen.

Wird eine unimolekulare photochemische Reaktion näher betrachtet, dann entspricht sie meist dem in Schema 2.4 gezeigten Verlauf.^[81] Eine im allgemeinen farblose Form A wird durch Licht in eine kurzlebige Übergangsspezies M (Singlet/Triplet-Zustand oder labiles Photoisomer) überführt, welche wiederum gegebenenfalls in mehreren Einzelschritten in eine längerlebige aber nicht isolierbare Form B reagiert. Eine Analyse dieses Systems kann durch gepulste oder kontinuierliche Bestrahlung erfolgen. Durch gepulste Bestrahlung, wie durch Picosekunden dauernde Laserpulse, können die Übergangsspezies M untersucht werden.^[83] Kontinuierliche Bestrahlungsvorgänge mit niedriger Leistung führen aufgrund der schnellen Reaktion von M zu B zur Anreicherung der Spezies B, die unter anderem durch das Verhalten der Absorptionsbande der Form B beobachtet werden kann.^[84] Unter der Annahme, dass die Probenlösungen dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz folgen, kann das Absorptionsverhalten in entsprechende Konzentrationen umgerechnet werden, solange die Extinktionskoeffizienten der Formen und Verbindungen bekannt sind (siehe auch Abschnitt 4.4.1).^[83]

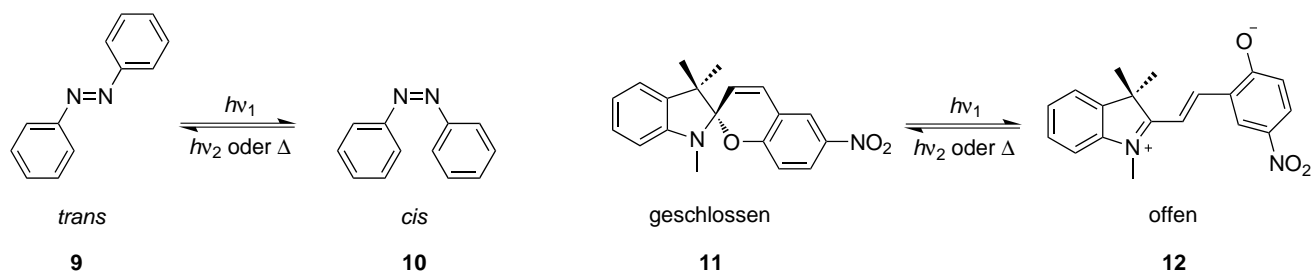
Neben der Anreicherung an Spezies B kann durch Untersuchung des Konzentrationsverlauf nach der Bestrahlung die thermische Rückreaktion von B zur Ausgangsspezies A beobachtet werden. Aus der



Schema 2.4: Teilschritte einer Reaktion photochromer Substanzen nach BOUAS-LAURENT ET AL..^[81]

zeitlichen Abhängigkeit des experimentell ermittelten Konzentrationsverlaufs nach Bestrahlung können dann wiederum durch mathematische Modelle kinetische Parameter erhalten werden, die Aussage über die Geschwindigkeit der thermischen Rückreaktion geben (Geschwindigkeitskonstante k und Halbwertszeit $\tau_{\frac{1}{2}}$). Idealerweise handelt es sich bei dem Photochromismus um einen zerstörungsfreien Prozess, sodass A und B immer wieder selektiv ohne Verluste ineinander überführt werden können. In der Realität kommt es allerdings oft zu Nebenreaktionen, wie der Oxidation, die zur Zersetzung der photochromen Substanz führen.^[85] Somit ist die Anzahl an Wiederholungszyklen begrenzt und ist gemeinsam mit der Halbwertszeit $\tau_{\frac{1}{2}}$ ein wichtiges Merkmal zur Güte photochemischer Systeme.

Die photochemischen Systeme variieren stark in Bezug auf ihre kinetischen Parameter und ihr Zersetzungsverhalten. Im Folgenden werden mit den Azobenzolen und den Spiropyranen zwei weit verbreitete photochemische Systeme und Anwendungsgebiete näher vorgestellt (Schema 2.5).



Schema 2.5: Photochemische Gleichgewichtsreaktion von Azobenzol 9/10 (links) und Spiropyran 11/Merocyanin 12 (rechts) nach BOUAS-LAURENT ET AL..^[81]

2.3.1 Azobenzole

Verbindungen aus der photochromen Klasse der Azobenzole, deren *cis*-Form von HARTLEY 1937 entdeckt und isoliert wurde,^[86] kommen in vielen Anwendungsgebieten zum Einsatz.^[81] Das stabile *trans*-Azobenzol 9 reagiert unter UV-Lichtbestrahlung zum *cis*-Isomer 10, was wiederum thermisch oder durch Licht in die Ausgangsverbindung zurück reagieren kann (Schema 2.5, links). Neben der Verwendung von Azobenzolen in photoschaltbaren Oberflächen^[87] werden sie auch häufig in Peptidgerüste und Biomoleküle allgemein eingebaut.^[79,88–90] Für die Inkorporation in Biomoleküle sind Azobenzole die am weitesten verbreitete photoschaltbare Gruppe. Dies ist vor allem auf drei Gründe zurückzuführen. 1. Die Isomer-Anteile vor und nach dem Schalten sind sehr unterschiedlich (99% *trans* im Gleichgewichtszustand vor der Bestrahlung, je nach Substituent ca. 80% *cis* nach der Bestrahlung^[79]) und so kann eine große Anzahl an Biomolekülen geschaltet werden. 2. Azobenzole weisen eine hohe Stabilität und nur

wenige Zersetzungsreaktionen auf.^[79] 3. Der Hauptgrund für den Einsatz der Azobenzole für die Schaltung der Biomoleküle ist allerdings, dass die reversible Isomerisierung in die *cis*-Form mit einer großen Abstandsveränderung einhergeht.^[79] Während der Abstand im *trans*-Isomer zwischen den *para*-Positionen noch 10 Å beträgt, wird er in der *cis*-Form auf 5.9 Å reduziert. Gleichzeitig ändert sich das Dipolmoment bei der Bestrahlung mit UV-Licht.^[91,92] Aufgrund dieser großen Eigenschaftsunterschiede der beiden Isomere,^[93] kann auch ein großer Wechselwirkungsunterschied mit dem Biomolekül induziert werden.

Je nach Substitution des Azobenzols lassen sich die Eigenschaften des Azobenzol-Systems steuern, wie die maximale Absorptionsfrequenz oder die Halbwertszeit (von *cis* zu *trans*).^[79] Aminogruppen an *para* oder *ortho*-Position führen zum Beispiel zu einer Erhöhung der Wellenlänge der maximalen Absorption des *trans*-Isomers bei gleichzeitiger Verkürzung der Halbwertszeit des *cis*-Isomers nach Anregung.^[94]

Durch derartige Modifikationsmöglichkeiten wird die gleichzeitige Funktionalisierung von Polymergerüsten oder Biomolekülen denkbar, da so durch Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge eine spezielle Azobenzolgruppe angesprochen werden könnte, während die andere Azobenzolgruppe unberührt bleibt.^[79] Generell sind die Modifikationsmöglichkeiten durch Substitutionen so enorm, dass für ein gegebenes System eine Azobenzolgruppe der benötigten Funktion maßgeschneidert werden könnte.

Während Azobenzole vergleichsweise stabil gegenüber Zersetzungsreaktionen sind, weisen die Verbindungen der photochromen Gruppe der Spiropyrane bei längerer Bestrahlung Zersetzungsanteile auf.^[95] Trotzdem werden sie in verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

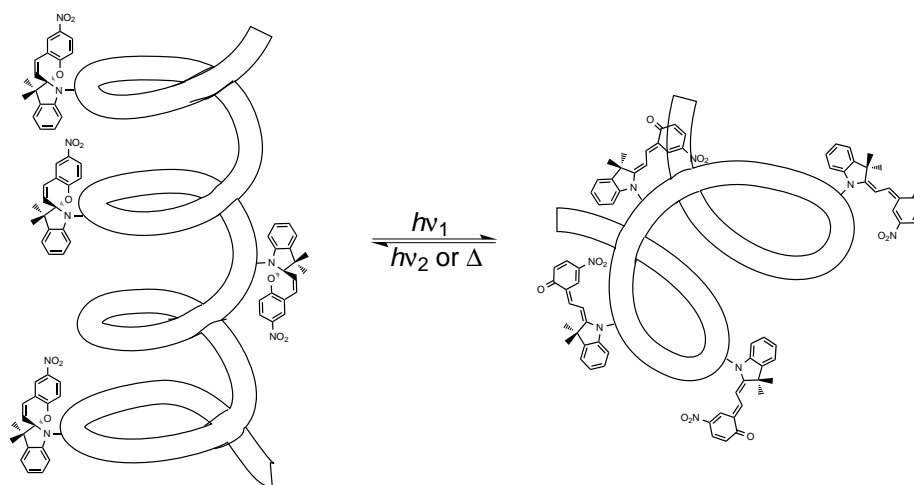
2.3.2 Spiropyrane

Bei der photochemischen Verbindungsklasse der Spiropyrane und bei den mit ihnen verwandten Spirooxazinen führt die Bestrahlung durch Licht zu einer Öffnung des Spirorings des farblosen Spiropyrans **11** zur farbigen Merocyaninform **12** (Schema 2.5, rechts).^[96] Ihre Reaktion wurde unter anderem intensiv von FISCHER und HIRSHBERG erforscht.^[82] Schon früh äußerte HIRSHBERG seine Idee von photochemisch löschbarem Datenspeicher und leitete damit umfangreiche Forschung auf dem Gebiet des Photochromismus ein.^[97]

Neben der reversiblen lichtinduzierten Reaktion des Spiropyrans zum Merocyanin wird für die Verbindungsklasse der Spiropyrane und stärker noch für die Spirooxazine eine photochemische Zersetzungsreaktion bei längerer Bestrahlung beobachtet.^[95] Für Spiropyrane führen vor allem konkurrierend ablaufende Photooxidationsreaktionen und Reaktionen mit Verunreinigungen bzw. dem Lösungsmittel zur Zersetzung.^[95] Die auftretenden Zersetzungsreaktionen verringern die mögliche Anzahl an Wiederholungszyklen und limitieren somit die Anwendungsbereiche.

Nicht desto trotz handelt es sich bei den Spiropyranen um ein viel umforschtes photochromes System. Neben ihrer Anwendung in Datenspeichern und molekularen Schaltern^[98,99] ist eines der alltagsüblichen Anwendungsgebiete der Einsatz in selbstverdunkelnden Sonnenbrillen.^[81] Des weiteren werden Spiropyran-Einheiten in verschiedenste Polymergerüste eingebaut, um dadurch schaltbare Materialien zu erhalten, wie Oberflächen-gebundene Poly(*N,N*-Dimethylacrylamide),^[100] Polymer-Nanopartikel^[101,102] oder Polysiloxane und Polyamide als Flüssigkristallpolymere.^[103–105] Deutlich werden die schaltbaren

Eigenschaften zum Beispiel beim strukturellen Schalten von Polypeptiden mit Spiropyran-Gruppen von der α -helikalen Konformation (Spiropyran) zum *random coil* (Merocyanin) (Vergleiche Schema 2.6).^[106,107]



Schema 2.6: Licht-induzierte Schaltung zwischen der α -Helix (links) und *random coil*-Konformation (rechts) eines Polypeptids nach CIARDELLI ET AL..^[106]

Durch die UV-Lichtinduzierte starke Farbänderung zwischen der offenen und geschlossenen Form lässt sich das Schalten der oben genannten Materialien, wie den Oberflächen-gebundenen Poly(*N,N*-Dimethylacrylamide)-Netzwerken, zum Teil auch mit dem bloßen Auge verfolgen (Abbildung 2.11).^[100]

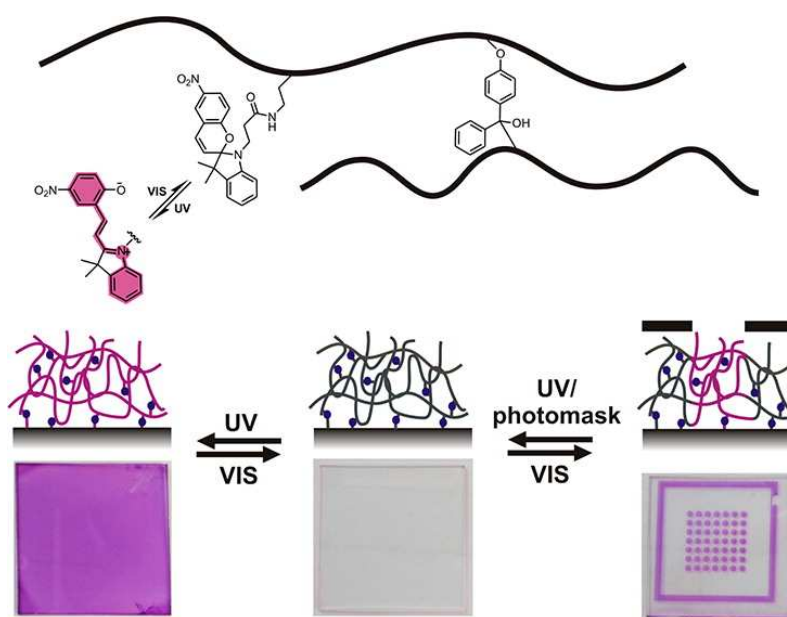


Abbildung 2.11.: Spiropyran-funktionalisierte Polymeroberflächen, nach UV-Bestrahlung (links), Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Mitte) und UV-Bestrahlung durch eine Maske (rechts). Reprinted with permission from SCHENDERLEIN ET AL.^[100] Copyright 2013 American Chemical Society. (Hierbei sei darauf hingewiesen, dass die Pfeile, die zum rechten Bild führen, untereinander vertauscht sind. UV-Bestrahlung mit einer Maske führt zum Bild rechts und sichtbares Licht zum Bild in der Mitte.)

Auch andere Materialeigenschaften ergeben sich durch die Änderung der physikalischen Eigenschaften bei UV-Lichtbestrahlung, so konnten an den genannten Oberflächen-gebundenen Polymernetzwerken auch Änderungen der Quell- und Benetzbarkeit unter UV-Bestrahlung beobachtet werden.^[108] Dies ist vor

allein auf den hydrophileren Charakter des Merocyanins **12** im Vergleich zum Spiropyran zurückzuführen (Abbildung 2.11).

Um die photochromen Modellsysteme und gegebenenfalls die mit photochromen Gruppen versehenen Materialien untersuchen zu können, sind spezielle Aufbau- und Bestrahlungsmethoden notwendig. Abschnitt 2.3.3 befasst sich mit dem für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von photochromen Systemen notwendigen apparativen Aufbau der Bestrahlungsmethoden.

2.3.3 Methoden zur photochemischen Schaltung im NMR-Spektrometer

Die meisten mechanistischen und kinetischen Studien an photoschaltbaren Systemen wurden mit UV/VIS-Spektroskopie durchgeführt.^[83,88,89,109] Zur Untersuchung sehr schneller Photoisomerisierungen und deren Intermediate werden unter anderem spezielle Nanosekunden-Laserphotolyse- oder Femtosekunden-VIS-Spektroskopie-Methoden eingesetzt.^[110,111] Um zusätzlich strukturelle Informationen über die Intermediate oder metastabilen Formen in der Photoreaktion zu bekommen, kann auf die NMR-Spektroskopie zurückgegriffen werden. Da nur ein Teil der Photoschaltprozesse auf einer NMR-üblichen längeren Zeitskala verlaufen und eine Detektion auch nach einer Bestrahlung der Probe außerhalb des Spektrometers zulassen,^[99] ist für die anderen schnellen bis sehr schnell schaltenden Prozesse eine aufwendigere NMR-Bestrahlungsmethode nötig.

Eine Reihe an photochemischen NMR-Reaktionen benötigt den Einsatz von speziellen Apparaturen zur Bestrahlung der Probe im NMR-Spektrometer. Dabei ist vor allem auf die möglichst homogene Ausleuchtung des gesamten Probenvolumens zu achten. Für hoch konzentrierte Probenlösungen kann die optische Dichte der Lösung dies entscheidend erschweren.^[112] Von aufwendigen Probenkopfmodifikationen^[73] sollte möglichst Abstand gehalten werden, da sie kostenintensiv und meist nicht (oder nur mit hohem Zeitaufwand) auf andere Spektrometer übertragbar sind.^[112] Abbildung 2.12 zeigt verschiedene entwickelte Bestrahlungsmethoden.

Die Methoden A bis C benötigen spezielle Probenkopfmodifikationen und damit die Verlegung elektrischer Komponenten und der Temperaturkontrolleinheit, sonst kann es zu Problemen mit selbigen kommen.^[112] Außerdem kommt es bei den Methoden A und B zu einer inhomogenen Ausleuchtung der Probe. Durch die konische Form des Röhrcheninneren bei Methode C steigt die Homogenität der Bestrahlung, dafür geht aufgrund des um 20% geringeren Probenvolumens Sensitivität verloren. Trotzdem haben die Methoden A bis C den Vorteil, dass sie relativ leicht mit einem kurzen Wellenleiter direkt an Laser und kontinuierliche Lichtquellen gekoppelt werden können und es so zu wenig Leistungsverlust kommt. Methode A wurde unter anderen für NMR-Untersuchungen von Spiropyran und Spirooxazin-Systemen eingesetzt.^[113,114]

Für die Realisierung der vier anderen Methoden ist keine Modifikation des Probenkopfes nötig. Die Bestrahlung erfolgt hier von oben durch einen Wellenleiter. Um ungewünschte Linienverbreiterung in den Spektren bei Methode D vorzubeugen, wurde das Insert mit dem Glasfaserkabel kurz über der NMR-Spule positioniert.^[112,115] Ähnlich wie bei Methode C kann durch die konische Form des Inserts bei Methode E die Homogenität der Bestrahlung auf Kosten der Sensitivität verbessert werden.^[116]

Für die homogene Bestrahlung der Probe durch Methode F wird das eine Glasfaserende vorbehandelt. Hierfür gibt es mehrere Techniken. Zum einen kann die Glasfaser durch eine Fluorwasserstofflösung stufenweise angespitzt werden^[112] oder die Glasfaseroberfläche durch Sandbestrahlung angeraut werden.^[117]

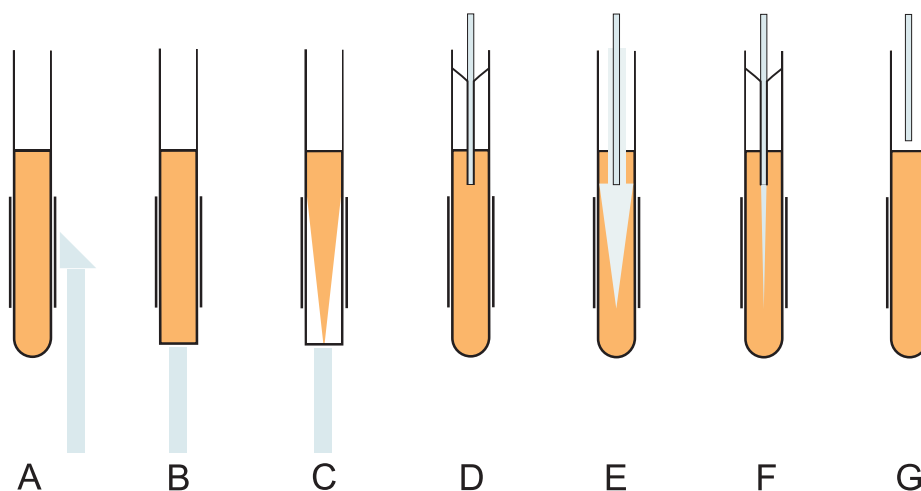


Abbildung 2.12.: Schematischer Aufbau der Beleuchtungsmethoden im NMR-Spektrometer nach KUPROV ET AL..^[112]
A-C: Modifikation des NMR-Probenkopfs mit Bestrahlung von der Seite durch die Empfängerspule unter Verwendung eines Prismas oder Spiegels (A), von unten durch ein abgeflachtes NMR-Röhrchen (B) oder von unten mit speziellen konischen NMR-Röhrchen (C). D-F: Bestrahlungsmethoden mit optischer Faser, die das Licht durch das Probenrohr von oben in das Probenvolumen leitet. Optische Faser mit Insert über der NMR-Spule (D), mit konisch gespitztem Shigemi-NMR-Röhrchen (E) oder durch Vorbehandlung angespitzte Glasfaser in einem Insert (F). G: Bei dieser Methode wird das Licht durch eine optische Faser ins Spektrometer geleitet, die Faser taucht allerdings nicht in das Probenvolumen ein, sondern befindet sich über der Flüssigkeit.

Während beide Bearbeitungsarten zu einer sehr homogenen Ausleuchtung der Lösung führen (Beispiel: unbehandeltes und sandgestrahltes Glasfasertip, Abbildung 2.13), zeigte eine glatte Anspitzung des Glasfaserkabels durch langsame Extrusion aus der Fluorwasserstofflösung schlechtere Beleuchtungswerte.^[112]

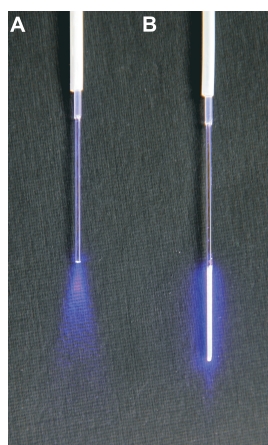


Abbildung 2.13.: Foto der Lichtemission eines unbehandelten (A) und sandbestrahlten (B) Glasfaserende. (Die Abbildung wurde freundlicherweise von M.Sc. Hanna Bartling und Dr. Christian Feldmeier zur Verfügung gestellt. Reprinted from FELDMEIER ET AL.,^[117] with permission from Elsevier.)

Methode G, bei der das Ende des Glasfaserkabels über der Probenlösung positioniert wird, führt zwar zu einer starken Inhomogenität der Bestrahlung im Probenvolumen, wurde aber trotzdem schon vermehrt mit Erfolg in kinetischen Studien von Azobenzolderivaten eingesetzt.^[89,118]

Prinzipiell lassen sich alle Glasfaser-basierten Apparaturen mit verschiedensten Bestrahlungsquellen koppeln, wobei meist Laser aufgrund ihrer hohen Leistung und zeitlichen Auflösung eingesetzt werden.^[112] Falls die photochemische Reaktion auch durch Licht mit geringerer Leistung schaltbar ist,

sind auch Bestrahlungapparaturen mit speziellen (UV-)LEDs denkbar.^[109,117] Vorteilhaft ist hier vor allem die Kostenreduktion, da statt eines leistungsfähigen Laser einfache LEDs eingesetzt werden können, die keine kontinuierliche Kühlung oder optische Bank benötigen. Außerdem ist je nach Kopplungssystem der Austausch der LEDs schnell und problemlos möglich. Dies ermöglicht die Beobachtung der Reaktion eines photochromen Systems auf Licht verschiedener Wellenlänge (Siehe hierzu Abschnitt 4.4.4).

3 Motivation und Zielsetzung

Wie in Kapitel 2 diskutiert, ist das Wissen über die genaue Struktur und Konformation einer Substanz, sowie die Kenntnis über den Mechanismus durch Intermediatstudien oder reaktionskinetische Untersuchungen von fundamentalem Interesse.

Während sich der erste Abschnitt des vorliegenden Ergebnisteils mit der Strukturaufklärung eines Vorläufer eines Wirkstoffmimetikums befasst, behandeln die anderen drei Abschnitte mechanistische Studien organischer Reaktionen (Abbildung 3.1). Da es sich bei den zu untersuchenden Reaktionen um Reaktionen handelt, bei denen die auftretenden Intermediate nicht oder nur schwer spektroskopierbar sind, sollte in der vorliegenden Arbeit der Mechanismus der Reaktionen über kinetische Betrachtungen untersucht werden. Beim Bearbeiten der verschiedenen Themen soll besonderer Wert auf die Nutzung klassischer und neuartiger NMR-Methoden gelegt und die Ergebnisse verglichen werden.

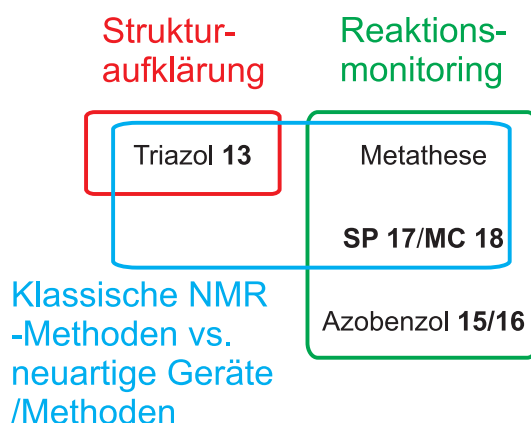


Abbildung 3.1.: Überblick über behandelte Themen.

Der Arbeitskreis von Prof. Opatz beschäftigt sich unter anderem mit der Synthese von Saccharidmimetika.^[119] Um die metabolische Stabilität des Wirkstoffs im Vergleich zu schnell abbaubaren Oligosacchariden und gleichzeitig möglichst die Bindungsaffinität zum Targetmolekül zu erhöhen, wurden eine Reihe von Oligosaccharid-basierenden Strukturen synthetisiert.^[120] Bei Triazol **13** handelt es sich um eine geschützte Vorstufe des vermuteten Wirkstoffmimetikums **14** (Abbildung 4.1). Da durch konventionelle NMR-Methoden keine abschließende Aussage über die Ringkonformation und die Winkel der Verbindung getroffen werden konnte, sollte anhand spezieller NMR-Methoden wie anisotropen Parametern die Struktur aufgeklärt und dadurch Informationen über die biologische Aktivität des Triazols **13** erhalten werden (Abschnitt 2.1.2, Abschnitt 4.1).

Da neben der Struktur auch der Mechanismus ausschlaggebend für die Wirkung einer Substanz sein kann, behandeln die folgenden Themen mechanistische Studien, die auf kinetischen Untersuchungen beruhen. Sie sind wiederum in zwei Unterthemen einzuteilen.

Zunächst soll die Nobelpreisprämierte Metathesereaktion näher betrachtet (Abschnitt 4.2) und hier besonderes Augenmerk auf die NMR-spektroskopische Gesamtbetrachtung der Olefinmetathesereaktion

gelegt werden, die bei diesem System nicht ganzheitlich mit UV/VIS-Spektroskopie möglich ist.^[64] Der klassische Hochfeld-NMR-Ansatz soll dann durch den Einsatz eines Benchtop-NMR-Spektrometers ergänzt und die Vor- und Nachteile beider Methoden am Beispiel der Olefinmetathesereaktion aufgezeigt werden.

Das zweite Unterthema behandelt das Reaktionsmonitoring photochromer Systeme. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, bietet die lichtinduzierte Schaltung einer Verbindung eine hervorragende räumliche und zeitliche Kontrolle über die Reaktion selbst.^[79] Gezielt können hier zum Beispiel Oberflächeneigenschaften kontrolliert oder Polypeptide zwischen *random coil* und α -Helix geschaltet werden.^[100,106] Beispiele aus den prominentesten photochromen Familien, der Azobenzole und der Spiropyrane, sollen im Folgenden betrachtet werden.

Durch den Einsatz der NMR-Spektroskopie soll die Schaltung des Azobenzol-Systems **15/16** quantitativ betrachtet werden. Ziel dieser Kooperation mit Dipl.-Ing. (FH) Michael Korbus ist die Vorhersage und Verifizierung der Schaltungseigenschaften eines mit Azobenzolgruppen-modifizierten Biomoleküles. Dazu soll zunächst die Schaltung eines ungebundenen Azobenzol-Modellsystems betrachtet werden. Die erhaltenen Erkenntnisse über Quantität und Verhalten bei Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge sollen dann auf das komplexere Biomolekül übertragen werden (Abschnitt 4.3).^[121]

Ein ähnliches Ziel verfolgt das Unterthema eines speziellen Spiropyran **SP 17**-Merocyanin **MC 18**-Systems, welches von Dr. Helge Schenderlein, ehemals Arbeitskreis Biesalski, synthetisiert und UV/VIS-spektroskopisch untersucht wurde.^[108] Hier soll neben der Bestrahlung außerhalb des Spektrometers auch der Vergleich zu zwei Bestrahlungsmethoden im Spektrometer (Siehe auch Abschnitt 2.3.3) gezogen werden (Abschnitt 4.4). Durch Kenntnis der Kinetik und der Gleichgewichtszustände des Spiropyran-Modellsystems sollen dann Rückschlüsse über die Vollständigkeit der Schaltung der ebenfalls synthetisierten Polymernetzwerke mit Spiropyrangruppen erhalten werden (Vergleiche Abbildung 2.11).

Durch die Betrachtung dieser Reaktionen und Moleküle mit klassischen und neuartigen NMR-Methoden sollen neue Erkenntnisse über die Eigenschaften der vorgestellten Substanzen oder ihrer Folgeverbindungen erhalten werden. Daraus folgend soll schließlich die zielgerichtete Entwicklung neuer Wirkstoffe, Katalysatoren und Materialien ermöglicht werden.

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Projekte in ihren eigenen Überthemen diskutiert und im Detail erläutert. An geeigneter Stelle wird auf bereits veröffentlichte Ergebnisse oder Bestandteile anderer wissenschaftlicher Arbeiten eingegangen. Die jeweiligen Kooperationspartner und Studierende werden an den entsprechenden Stellen erwähnt und ihre Arbeiten erläutert, sowie von den eigenen Arbeiten abgegrenzt.

4.1 Strukturaufklärung eines Triazols

In Kooperation mit Prof. Till Opatz aus Mainz wurde das folgende Strukturaufklärungsprojekt begonnen und durchgeführt. Das von Claudine Schlemmer als Vorläufer eines Wirkstoffmimetikums hergestellte 1-(2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-5-(2'',3'',4''-tri-*O*-benzyl- α -L-fucopyranosyl)-1*H*-1,2,3-Triazol (**13**) sollte hinsichtlich der möglichen Flexibilität der Zuckerringe, der Orientierung dieser Ringe zueinander und dem damit zusammenhängenden Diederwinkel untersucht werden. Obwohl es sich bei Triazol **13** nur um einen geschützten Vorläufer des eigentlichen (vermuteten) Wirkstoffmimetikums **14** handelt, sollte zunächst dieses Molekül untersucht werden, da das entschützte Triazol **14** zur Zeit des Kooperationsprojektbeginns nicht in ausreichender Menge zugänglich war (Abbildung 4.1).^[119]

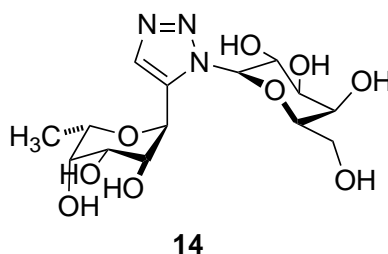


Abbildung 4.1.: Entschütztes Triazol **14**.

Ob die Konformationsaussagen des Triazols **13** auf das Mimetikum **14** übertragen werden können und ob diese Werte den eigentlichen Wirkstoffen, den Oligosacchariden,^[119,120] entsprechen, sollte in einem Folgeprojekt untersucht werden. Wenn die Struktur der des eigentlichen Wirkstoffes entspricht, können dadurch möglicherweise auch Rückschlüsse auf die Wirkung der Verbindung gezogen werden (Siehe SAR in Kapitel 1).

4.1.1 NMR-Untersuchung des Triazols

Zur Strukturbestimmung des Triazols **13** wurde zunächst auf isotrope NMR-Parameter (Chem. Verschiebung, NOE) das Augenmerk gelegt, bevor dann nach gängiger Praxis des Arbeitskreis Thiele die anisotropen NMR-Parameter untersucht wurden (Abschnitt 2.1).

Nachdem erste isotrope NMR-Messungen von Triazol **13** in CD_2Cl_2 Verunreinigungen aufwiesen, wurden die Messungen an einer aufgereinigten Probe in CDCl_3 wiederholt und folgende Zuordnung erhalten (siehe hierzu: Tabelle 4.1 und Abbildung 4.2. Ausführlichere Tabellen und ein kompletter Spektrensatz sind auf der DVD im Anhang zu finden). Eine Betrachtung der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten im Galactose-Ring X, zeigte die für eine Sesselkonformation erwarteten axial/äquatorial Zusammenhänge des Zuckerrings auf (Abschnitt 2.1.1). Eine ähnliche Betrachtung für den Fucose-Ring Y konnte aufgrund breiter und hochmultiplizitärer Signale im ^1H -NMR-Spektrum nicht erfolgen. Zusätzlich wurden (nicht quantitative) NOE-Signale zwischen Hy1 und Hx1 (, sowie Hy2 und Hy6) und zwischen H4 und Hy3 erhalten, wodurch sich eine Konformation ähnlich der in Abbildung 4.3 gezeigten Konformation vermuten lässt. Für eine detailliertere Betrachtung werden im Folgenden RDC-Daten herangezogen.

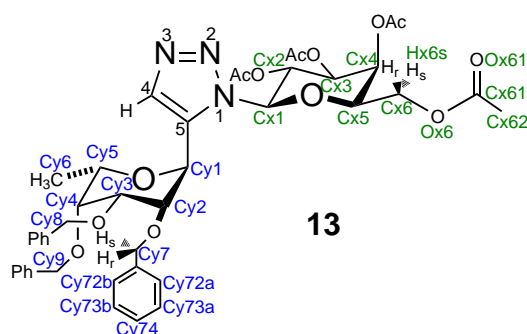


Abbildung 4.2.: Nummerierung und Benennung der Ringe des Triazols **13**.^a

^a Die hier gezeigten Winkel und Konformationen wurden nur aus Zwecken der Übersichtlichkeit genutzt und stellen keine real gefundene Konformation dar.

Hierfür wurden anisotrope NMR-Spektren des Triazols **13** in einem mit CDCl_3 gequollenen PDMS-Stick^[39] aufgenommen, nachdem sich PBLG^[38,122,123]- CD_2Cl_2 - und PELG^[124]- CDCl_3 -Phasen als ungeeignet für das System herausgestellt hatten (Spektren siehe DVD im Anhang).

Aus den durch anisotrope und isotrope Spektren (CLIP-, CLAP-, *F1-coupled* HSQC)^[32,72] erhaltenen totalen bzw. skalaren Kopplungskonstanten konnten folgende RDCs für Triazol **13** ermittelt werden (Tabelle 4.2 und Abbildung 4.3, Vorgehen siehe Abschnitt 2.1.2).

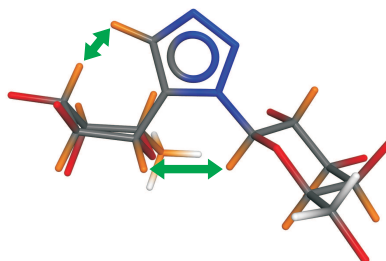


Abbildung 4.3.: Triazol **13** (Konformer 8) mit 12 der erhaltenen 19 RDCs in orange und den beiden nicht trivialen NOE-Kontakten in grün.^a

^a Der Übersicht halber werden hier und in den folgenden Abbildungen die Schutzgruppen nicht angezeigt. Bei den nicht eingezeichneten RDCs handelt es sich um die RDCs der diastereotopen Protonen.

Tabelle 4.1.: Isotrope Zuordnung des Triazols **13** (Lösungsmittel CDCl₃).

¹ H Chem. Verschiebung ^a (ppm)	Multiplizität ^a	Integral ^a IST (SOLL)	¹³ C Chem. Verschiebung ^b (ppm)	Zuordnung /Position
7.84	s	1.00 ^c (1)	135.6	4
6.31	dd (pt)	0.98 (1)	66.6	x2
6.03	d	1.01 (1)	84.1	x1
5.48	dd	1.07 (1)	67.1	x4
5.36	d	1.05 (1)	66.6	y1
5.15	dd	1.03 (1)	72.2	x3
4.93	d (br)	0.99 (1)	74.5	y9 (a) ^d
4.80	s	2.00 (1+1)	73.2	y8 ^e
4.72	d (br)	0.98 (1)	73.8	y7 (a) ^d
4.65	d	1.02 (1)	74.5	y9 (b) ^d
4.60	d	1.02 (1)	73.8	y7 (b) ^d
4.33	m (br)	0.97 (1)	75.5	y2
4.13	dd	1.09 (1)	61.3	x6 (a) ^d
4.07	ddd (ptd)	1.08 (1)	73.7	x5
4.02	dd	1.03 (1)	61.3	x6 (b) ^d
3.88	dd	1.03 (1)	77.9	y3
3.67	s (br)	1.01 (1)	76.1	y4
3.32	s (br)	0.91 (1)	70.2	y5
1.18	d	2.96 (3)	16.4	y6

^a Daten aus ¹H-NMR-Spektrum cw001_iso3 7.

^b Daten aus ¹³C-NMR-Spektrum cw001_iso3 9.

^c Referenzintegral.

^d Die Angabe (a) bzw. (b) bezieht sich auf die Unterscheidung der Signale der diastereotopen Protonen, wobei keine Aussage über die vorliegende Prochiralität gegeben wird.

^e Die beiden diastereotopen Protonen an Position y8 zeigen keine getrennten Signale und sind zufällig isochron.

Tabelle 4.2.: Nummerierung und experimentell bestimmte RDCs des Triazols **13**. Die C–H-Kopplung der Methyl-Gruppe wurde nach VERDIER ET AL.^[125] in die entsprechende C–C-Kopplung umgerechnet.

Kopplung		D_i^{exp} (Hz)	σ_i^{exp} (Hz)
C4	H4	−14.08	±1.0
Cx1	Hx1	2.92	±1.0
Cx2	Hx2	3.43	±1.0
Cx3	Hx3	4.30	±1.0
Cx4	Hx4	−6.07	±1.0
Cx5	Hx5	2.81	±2.0
Cx6	Cx6a	−3.00	±2.0
Cx6	Hx6b	−1.45	±2.0
Cy1	Hy1	3.39	±2.0
Cy2	Hy2	5.38	±1.0
Cy3	Hy3	3.50	±1.0
Cy4	Hy4	2.96	±1.0
Cy5	Hy5	5.58	±2.0
Cy6	Cy5	0.36 ^a	±1.0
Cy7	Hy7a	−1.79	±1.0
Cy7	Hy7b	−3.70	±1.0
Cy8	Hy8a ^b	2.39	±1.0
Cy9	Hy9a	1.48	±1.0
Cy9	Hy9b	3.67	±1.0

^a D_i^{exp} wurde aus der Cy6–Hy6-Kopplung umgerechnet.^[125]

^b In den Spektren lässt sich hier nur ein Signal für die beiden diastereotopen Protonen Hy8a und Hy8b finden.

4.1.2 Strukturrechnungen Triazol

Die folgenden Strukturrechnungen zum Triazol **13** wurden in Kooperation mit Maic Fredersdorf mit **Maestro** von Schrödinger durchgeführt. Die weiteren Verfeinerungen, die Auswahl der interessanten Konformere und der Fit an die RDC-Daten wurden alleine durchgeführt.

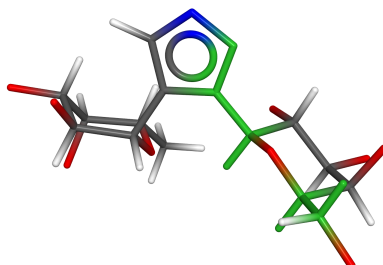


Abbildung 4.4.: Konformer 8 mit den zur Unterscheidung betrachteten Diederwinkeln in grün.

Die durch die Rechnung erhaltenen 213 Konformere in einem Energiebereich von $\Delta E \approx 21$ kJ/mol wurden zunächst grob hinsichtlich ihrer Konformation (Diederwinkel zwischen N2 und Hx1, sowie Ringkonformation etc.) untersucht (siehe Tabelle Triazol-Konformere.xlsx auf der DVD im Anhang). Nach der Nichtbetrachtung der 30 Konformere mit schlechter Konvergenz wurden die restlichen 183 Konformere in Gruppen eingeteilt und detaillierter betrachtet (Diederwinkelmessungen, Ringkonformation, Abbildung 4.4). Schließlich wurden 16 Konformere ausgewählt, die aufgrund ihrer Winkel, Ringgeometrien und Energien einen breiten Bereich der Konformere abdecken. Tabelle 4.3 gibt die Detailbetrachtung der 16 ausgewählten Konformere wieder. Zur Unterscheidung und Beschreibung der Konformationen wurde die Beziehung der Protonen Hx1 zu Hy1 und Hy1 zu H4 zueinander qualitativ bestimmt und durch $y=true$ (stehen beieinander), $n=untrue$ (sind voneinander weit entfernt) und mit $ny=Winkel$ dazwischen in der Tabelle angegeben. Zwischen Hx1 und Hy1 wurde ein nicht quantitativer NOE-Kontakt gemessen, die in der Tabelle angegebenen Kürzel (y, n und ny) geben allerdings nur eine qualitative subjektive Einschätzung der Konformationen zur Unterteilung wieder. Die andere Beziehung (Hy1 zu H4) entspricht generell keinem gefundenen NOE-Kontakt und wird nur zu Beschreibung der Geometrie verwendet.

4.1.3 Single-Conformer-Single-Tensor-Fit mit RDC@hotFCHT

Die aus CLIP-, CLAP- und *F1-coupled* HSQC erhaltenen RDC-Daten wurden mit den Strukturmodellen aus Abschnitt 4.1.2 durch den Einsatz des von Dr. Volker Schmidts entwickelten Tools RDC@hotFCHT verglichen.^[126,127] Tabelle 4.4 zeigt die Auflistung der Q-Faktoren der *Single-Conformer-Single-Tensor-Fits* für die 16 Konformere in Abhängigkeit zu den zur Rechnung benutzten RDC-Daten an. Wenn auch die Q-Faktoren keine eindeutige Aussage über die Konformation des Triazols **13** zulassen, so ist doch ein Trend der Q-Faktoren zu erkennen.

Ausgehend von dem Fit, bei dem nur die RDCs des Rings Y berücksichtigt werden (Version 9), hin zu dem Fit, bei dem alle RDCs berücksichtigt werden (Version 6), weisen die Konformere 94, 133, 170 und 179 eine schlechtere Übereinstimmung mit den experimentellen RDC-Daten (höhere Q-Faktoren) auf. Bei allen Fits wurden die RDC-Werte für die diastereotopen Protonen nicht betrachtet. Die Strukturen

Tabelle 4.3.: 16 Konformere des Triazols 13 in einer Detailbetrachtung, mit $y=true$, $n=untrue$ und $ny=Winkel$ dazwischen.

Konformer	Hx1 zu Hy1	Hy1 zu H4	Ring Y Sessel	Anmerkung	Diederwinkel N2 zu Hx1 (°)	Diederwinkel Hx5 zu Hx6s (°)
Konf 8	y	n	y		-178.46	-177.51
Konf 86	ny	n	y		-138.17	-169.97
Konf 91	y	n	Boot	Hx1 unten	-154.72	78.98
Konf 94	n	y	Boot	Hx1 unten	-145.47	177.94
Konf 95	ny	n	y		-163.05	-176.47
Konf 126	n	n	y		14.37	65.57
Konf 133	n	n	y		-19.82	74.39
Konf 138	ny	n	y		-106.69	80.76
Konf 159	n	n	y		-9.98	-176.38
Konf 163	ny	n	Boot	Hx1 schräg	-139.27	-169.60
Konf 167	n	n	y		16.04	-171.16
Konf 170	n	y	Boot	Hx1 leicht schräg	-146.08	-179.61
Konf 175	y	n	Boot	Hx1 leicht schräg	-149.55	67.55
Konf 179	n	y	Boot	Hx1 unten	-163.05	-174.95
Konf 189	ny	n	y		-136.70	77.11
Konf 190	n	n	y		-9.50	71.34

Tabelle 4.4.: Q-Faktoren und Konditionszahlen der Single-Conformer-Single-Tensor-Fits der 16 Konformere (Für keinen der Fits wurden die RDC-Werte der diastereotopen Protonen genutzt).

Konformer	Fit (Ring Y, H4) ^a		Fit (Ring Y, H4, Hx4) ^b		Fit (Ring Y, H4, Hx4+1) ^c		Fit (Ring Y, H4, Hx4+1+2) ^d		Fit (Ring Y, H4, Hx4+1+2+3) ^e		Fit (Ring Y, H4, Ring X) ^f	
	Q-Faktor	Kond.-zahl	Q-Faktor	Kond.-zahl	Q-Faktor	Kond.-zahl	Q-Faktor	Kond.-zahl	Q-Faktor	Kond.-zahl	Q-Faktor	Kond.-zahl
Konf 8	0.108	38	0.088	30	0.111	6	0.108	5	0.121	5	0.124	5
Konf 86	0.109	35	0.092	29	0.106	4	0.108	4	0.105	5	0.119	5
Konf 91	0.508	10	0.480	4	0.468	4	0.465	4	0.462	4	0.458	4
Konf 94	0.317	37	0.881	10	0.878	5	0.878	5	0.865	5	0.857	5
Konf 95	0.078	47	0.086	26	0.099	4	0.098	4	0.102	5	0.108	5
Konf 126	0.073	59	0.070	59	0.118	15	0.181	11	0.177	11	0.222	11
Konf 133	0.113	26	0.105	17	0.196	12	0.361	10	0.480	9	0.502	8
Konf 138	0.121	17	0.104	15	0.243	13	0.240	13	0.211	9	0.245	8
Konf 159	0.084	42	0.077	28	0.308	25	0.346	23	0.377	18	0.373	17
Konf 163	0.205	13	0.192	3	0.186	2	0.182	2	0.179	3	0.183	3
Konf 167	0.078	204	0.066	84	0.090	14	0.089	13	0.105	13	0.201	13
Konf 170	0.374	32	0.824	12	0.860	5	0.870	5	0.862	6	0.854	6
Konf 175	0.539	11	0.515	4	0.497	4	0.499	4	0.498	4	0.494	4
Konf 179	0.663	22	0.925	22	1.050	6	1.036	5	1.013	5	1.003	5
Konf 189	0.110	21	0.097	20	0.093	4	0.093	4	0.091	5	0.135	5
Konf 190	0.089	43	0.080	29	0.310	28	0.352	22	0.371	17	0.367	16

^a Version 9 = Ring Y mit H4, 7 RDCs

^b Version 10 = Ring Y mit H4 und Hx4

^c Version 11 = Ring Y mit H4, Hx4 und Hx1

^d Version 12 = Ring Y mit H4, Hx4, Hx1 und Hx2

^e Version 13 = Ring Y mit H4, Hx4, Hx1, Hx2 und Hx3

^f Version 6 = Ring Y, H4 und kompletter Ring X, insgesamt 12 RDCs

dieser Konformere beruhen unter anderem auf Bootkonformationen des Rings Y (Konformer 94, 170 und 179) oder einer Drehung der Ringe X und Y zueinander, was zu einer NOE-Verletzung führen würde (Konformer 133, nicht quantitatives NOE-Signal zwischen Hy1 und Hx1). Auch die weiteren Bootkonformere (Konformer 91 und 175) sowie Rotamere (Konformer 126, 138, 159 und 190) weisen mittlere bis hohe Q-Faktoren auf und werden daher durch die experimentellen RDC-Daten weniger gut beschrieben. Zwei Ausnahmen bilden hier das Konformer 163, bei dem die energetisch ungünstigere Bootkonformation für Ring Y vorliegt, und Konformer 167, bei dem ebenfalls eine NOE-verletzende gedrehte Konformation der Ringe X und Y zueinander vorhanden ist.

Bei den sechs „besser“ passenden Konformeren (8, 86, 95, 163, 167 und 189) zeigt keines eine räumliche Nähe zwischen H4 und Hy1 (im Einklang mit dem gefundenen (nicht quantitativen) NOE-Signal zwischen Hy3 und H4). Die Diederwinkel zwischen N2 und Hx1 weisen dagegen keinen offensichtlichen Trend auf. Zunächst scheint also Ring Y im Vergleich zu Ring X gut beschrieben und die Konformere die erhaltenen RDCs gut widerzuspiegeln.

Der Wert der Konditionszahl der Matrix (*Condition Number of normalized Cosine Matrix*, siehe Tabelle 4.4) dient als Maß, inwiefern die RDC-Daten das System beschreiben können. Die hohen und je nach Konformer stark unterschiedlichen Konditionszahlen, gerade für die Rechnungen für Ring Y mit H4 (Version 9), deuten an dieser Stelle auf eine fehlende Beschreibbarkeit der Strukturen durch die experimentellen Daten hin. In den meisten Fällen sinkt die Konditionszahl bei der steigenden Nutzung an experimentelle RDC-Werten für den Fit wieder, sodass die experimentellen Daten hier besser beschrieben sind (Vergleiche Tabelle 4.4).

Eine Aussage über die vorliegende Struktur des Triazols **13** lässt sich an dieser Stelle durch die RDC-Daten nicht treffen. Die möglichen Konformere mit niedrigen Q-Faktor-Werten (für die Fit-Version 6) unterscheiden sich zum Teil erheblich voneinander (zum Beispiel: Bootkonformation des Rings Y für Konformer 163). Daher wurde ein *Multi-Conformer-Single-Tensor-Fit* an nur vier der „besser“ passenden Konformere (Konformer 8, 86, 95 und 189) durchgeführt (Abschnitt 4.1.4).

4.1.4 Multi-Conformer-Single-Tensor-Fit mit RDC@hotFCHT

Neben der Möglichkeit eines *Single-Conformer-Single-Tensor-Fits* ist auch die Berechnung eines Tensors für mehrere Konformere möglich (*Multi-Conformer-Single-Tensor-Fit*, MCST). Diese Vorgehensweise ist vor allem zur Beschreibung von Flexibilität eines Moleküls nötig (Abschnitt 2.1.2). Hierfür werden mögliche Konformere gewichtet durch ihre jeweiligen Populationen als Ensemble an die RDC-Daten gefittet.^[127] Für den *Multi-Conformer-Single-Tensor-Fit* wurden vier der sechs „besser“ passenden Konformere (8, 86, 95, 163, 167 und 189) ausgewählt. Da Konformer 163 in einer energetisch ungünstigen Bootkonformation vorliegt (NOE-Verletzung) und Konformer 167 durch die Stellung der Ringe X und Y zueinander ebenfalls eine NOE-Verletzung aufweist, wurden sie nicht in den *Multi-Conformer-Single-Tensor-Fit* integriert. Die restlichen vier Konformere (8, 86, 95 und 189) zeigen keine Verletzung der beiden nicht quantitativen NOE-Kontakte und unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Diederwinkel N2 zu Hx1 (Zwischen -180° und -135°, siehe Tabelle 4.3).

Der *Multi-Conformer-Single-Tensor-Fit* an die vier Konformere wurde für die RDC-Daten des Rings Y mit H4 und Ring X (Version 6) mit Populationsschritten von 5% durchgeführt. Die Ergebnisse sind stichprobenhaft für die 1 771 Populationsmöglichkeiten in Tabelle 4.5 wieder gegeben.

Tabelle 4.5.: Stichprobenhafte Populationsverteilung über die vier „besser“ passenden Konformere des Triazols **13** mit Q-Faktor-Werten eines MCST-Fits.^a

Konformer	Beispiel 1 Population (%)	Beispiel 2 Population (%)	Beispiel 3 Population (%)	Beispiel 4 Population (%)	Beispiel 5 Population (%)
Konf 8	0	5	25	5	0
Konf 86	0	15	55	10	5
Konf 95	85	75	5	0	0
Konf 189	15	5	15	85	95
Q-Faktor	0.108	0.109	0.115	0.131	0.134

^a Version 6 = Ring Y, H4 und kompletter Ring X

Der minimale Q-Faktor-Wert beträgt 0.108, was auch dem Q-Faktor-Wert für den SCST-Fit des Konformers 95 entspricht (Siehe hierzu Tabelle 4.4 und die Tabelle der Q-Faktor-Werte auf der DVD im Anhang). Niedrige Q-Faktor-Werte werden vor allem bei hohen Populationen ($\geq 70\%$) von Konformer 95 erhalten, dessen Diederwinkel mit -162° ungefähr dem Mittelwert der anderen Diederwinkel entspricht (Tabelle 4.5 Beispiel 1 und 2). Der maximale Q-Faktor-Wert beträgt 0.135 und liegt damit unter den (SCST-) Q-Faktor-Werten der ebenfalls als gut passend angesehenen Konformere 163 und 167 (Vergleiche Tabelle 4.4, Tabelle 4.5 Beispiel 5). Generell scheinen aber alle Populationen die Struktur des Triazols **13** gut zu beschreiben (Tabelle 4.5 Beispiel 3 und 4). Auch Populationsverteilungen mit geringen Anteilen von Konformer 95 weisen niedrige Q-Faktor-Werte auf (Tabelle 4.5 Beispiel 3). Das würde bedeuten, dass die Struktur des Triazols als Ensemble dieser vier Konformere beschrieben werden kann, mit leichter Flexibilität des Diederwinkels zwischen N2 und Hx1. Eine Diskriminierung zwischen den vier Konformeren scheint aufgrund der durchweg niedrigen Q-Faktor-Werte nicht möglich (Tabelle 4.5).

Ob die vier Konformere tatsächlich zur Beschreibung der Struktur ausreichen oder ob aufgrund von Flexibilität und/oder fehlender Diskriminierbarkeit keine Aussage getroffen werden darf, soll eine genauere Betrachtung des Diederwinkels zwischen N2 und Hx1 am Beispiel des energetisch günstigsten Konformers (Konformer 8) zeigen (Abschnitt 4.1.5).

4.1.5 Single-Conformer-Single-Tensor-Fit für 12 Konformationsmöglichkeiten des Konformers 8

Zur weiteren Verifizierung der Werte des Diederwinkels zwischen N2 und Hx1 wurde das energetisch günstigste Konformer mit guter Übereinstimmung zwischen Konformermodell und RDCs sowie NOE-Kontakten - Konformer 8 - betrachtet und davon ausgehend neue Konformere erzeugt. Die durch sukzessive Erhöhung des Diederwinkels zwischen N2 und Hx1 von 30° erhaltenen elf Konformere wurden ebenfalls an die extrahierten RDCs (Version 6) mittels eines *Single-Conformer-Single-Tensors* gefittet (siehe Abbildung 4.5). Die erhaltenen Q-Faktor-Werte sind in Tabelle 4.6 wiedergegeben.

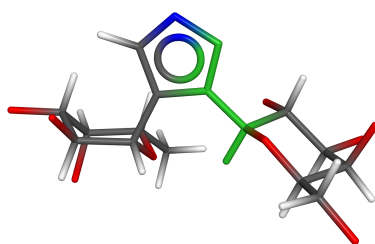


Abbildung 4.5.: Konformer 8 mit dem sukzessive erhöhten Diederwinkel in grün.

Tabelle 4.6.: Q-Faktoren und Konditionszahlen aus den RDC-*Single-Conformer-Single-Tensor*-Fits für die 12 Möglichkeiten des Konformers 8.

Konformer	Diederwinkel N2 zu Hx1	Diederwinkel Hx5 zu Hx6s	Fit (Ring Y, H4, Ring X) ^a	
			Q-Faktor	Kond.-zahl
Konf 8	−178.46	−177.51	0.124	5
Konf 8-rot30	−148.46	−177.51	0.117	5
Konf 8-rot60	−118.46	−177.51	0.125	10
Konf 8-rot90	−88.46	−177.51	0.169	5
Konf 8-rot120	−58.46	−177.51	0.157	3
Konf 8-rot150	−28.46	−177.51	0.216	7
Konf 8-rot180	1.54	−177.51	0.251	12
Konf 8-rot210	31.54	−177.51	0.140	6
Konf 8-rot240	61.54	−177.51	0.119	6
Konf 8-rot270	91.54	−177.51	0.157	8
Konf 8-rot300	121.54	−177.51	0.129	6
Konf 8-rot330	151.54	−177.51	0.126	10

^a Version 6 = Ring Y, H4 und kompletter Ring X

Anders als für eine präferierte Orientierung der beiden Ringe zueinander erwartet, wurde über den gesamten Winkelbereich eine mittlere bis gute Übereinstimmung zwischen den 12 Möglichkeiten von Konformer 8 und den RDCs erhalten. Um eine Aussage über die Vorzugsausrichtung von Ring X treffen zu können, müsste eine klar schlechtere Übereinstimmung (z.B. Q-Faktor > 0.500) bei Diederwinkeln im Bereich -100° bis +100° vorliegen (falls Konformer 8 tatsächlich die Struktur der Triazols **13** gut widerspiegeln kann). Da dies aber nicht vorliegt und die Winkel-RDC-Daten keinen nennenswerten Trend aufzeigen, liegt die Vermutung nahe, dass die erhaltenen RDC-Daten nicht zur Beschreibung der

Konformation des Triazols **13** ausreichen und somit keine Aussage über eine präferierte Konformation möglich ist.

Weitere Indizien für diese fehlende Differenzierbarkeit liefert eine detaillierte Betrachtung des Vektors für den RDC zwischen Cx1 und Hx1 (Abschnitt 2.1.2). Experimentell nimmt er den Wert von 2.9 ± 1.0 Hz ein. In Konformer 8 würde der zurückgerechnete Wert für diesen RDC -5.3 ± 21.5 Hz entsprechen. Für die Zurückrechnung des RDCs wurden nur die fünf RDCs des Rings Y und der C4H4-RDC betrachtet (Version 9). In Abbildung 4.6 wird die Diskrepanz zwischen den experimentellen Werten und dem Strukturmodell dadurch verdeutlicht, dass das besagte Proton Hx1 sich nicht auf dem experimentellen Band (Abbildung 4.6 in grün) befindet. Auch durch eine Rotation um die N1-Cx1-Bindung lässt sich der gezeigte Vektor nicht in eine Situation überführen, in der die Orientierungsbedingung erfüllt ist (nicht gezeigt).

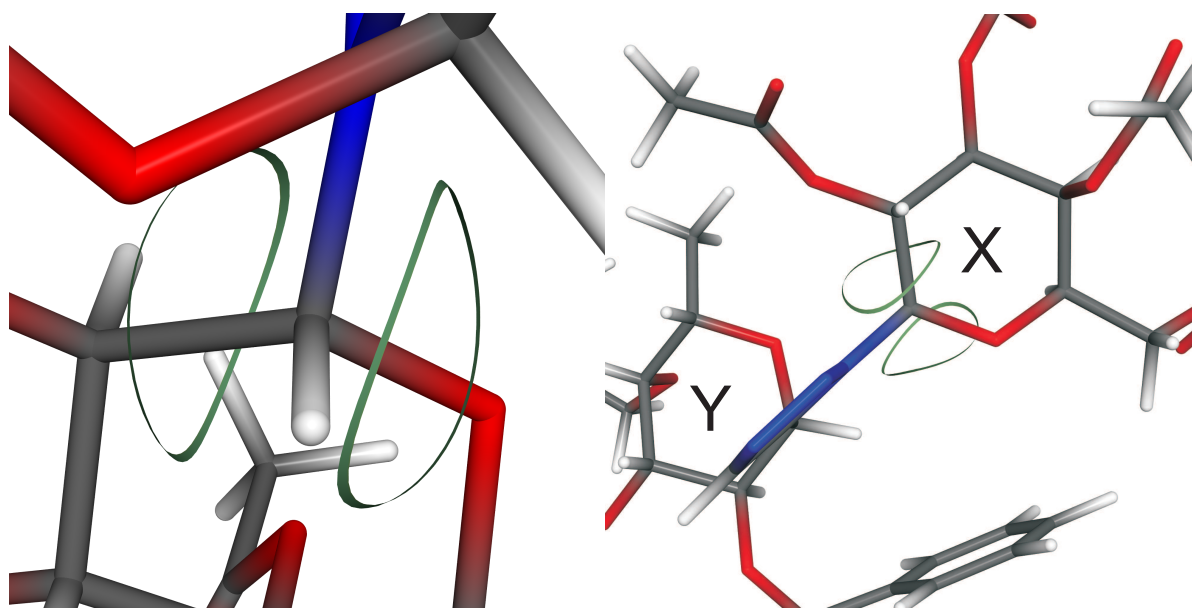


Abbildung 4.6.: Darstellung der Diskrepanz zwischen experimentellen und zurückgerechneten RDC-Werten verdeutlicht an Konformer 8. Der experimentelle RDC-Wert wird durch ein grünes Band dargestellt. Links: Vergrößerte Aufnahme des betrachteten Protons Hx1. Rechts: Draufsicht des Konformers 8, wobei nun das betrachtete Proton Hx1 verdeckt ist.

Durch die Durchführung eines MCST-Fit für die 12 Konformationsmöglichkeiten des Konformers 8 (Abschnitt 4.1.6) lässt sich die fehlende Differenzierbarkeit der Strukturen ebenfalls beobachten.

4.1.6 Multi-Conformer-Single-Tensor-Fit für 12 Konformationsmöglichkeiten des Konformers 8

Wird ein MCST-Fit für die 12 Winkelkonformere von Konformer 8 an die RDC-Daten des Rings Y mit H4 und Ring X (Version 6) durchgeführt mit Populationsschritten von 10%, werden 352 716 Populationsmöglichkeiten erhalten (Tabelle der Q-Faktoren sind auf der DVD im Anhang zu finden).

Der minimale Q-Faktor-Wert beträgt 0.095, der maximale Wert 0.400. Es gibt 18 555 Populationsmöglichkeiten mit Q-Faktor-Werten ≤ 0.100 , sodass eine genaue Betrachtung all dieser Möglichkeiten nicht zielführend erscheint. Bei einer stichprobenhaften Betrachtung von Populationsmöglichkeiten mit niedrigstem Q-Faktor, wird deutlich, dass die Population in etwa einer Winkelmittelung der Konformere

im Raum entspricht (Gleichverteilung, Tabelle 4.7, Beispiel 1 bis 4). Wird nun davon ausgegangen, dass die Struktur sich mit den eingesetzten RDC-Daten beschreiben lässt und es sich bei Beispiel 1 um eine Strukturmöglichkeit mit lokalem Minimum handelt, sollte eine Änderung der Populationsverteilung zu einer anderen Orientierung des Konformerensembles führen und damit zu einer Erhöhung des Q-Faktor-Werts. Dies trifft bei dieser stichprobenhaften Betrachtung zu (Tabelle 4.7, Beispiel 5). Allerdings ist die Anzahl an niedrigen Q-Faktor-Werten hoch und ihre Abhängigkeit von den Konformerpopulationen keiner offensichtlichen Tendenz unterworfen. Eine Aussage über die Orientierung der Konformere durch diesen MCST-Fit scheint somit auch nicht möglich zu sein.

Tabelle 4.7.: Stichprobenhafte Populationsverteilung über die 12 Möglichkeiten des Konformers 8 mit Q-Faktor-Werten eines MCST-Fits.^a

Konformer	Beispiel 1 Population (%)	Beispiel 2 Population (%)	Beispiel 3 Population (%)	Beispiel 4 Population (%)	Beispiel 5 Population (%)
Konf 8	30	10	10	10	30
Konf 8-rot30	10	30	10	10	10
Konf 8-rot60	10	0	30	0	10
Konf 8-rot90	0	10	0	30	0
Konf 8-rot120	20	20	10	0	20
Konf 8-rot150	0	0	10	0	0
Konf 8-rot180	0	0	0	0	0
Konf 8-rot210	0	10	10	10	0
Konf 8-rot240	30	10	10	20	20
Konf 8-rot270	0	10	10	0	10
Konf 8-rot300	0	0	0	10	0
Konf 8-rot330	0	0	0	10	0
Q-Faktor	0.095	0.095	0.095	0.095	0.105

^a Version 6 = Ring Y, H4 und kompletter Ring X

4.1.7 Zusammenfassung und Ausblick

Wie in den letzten Abschnitten beschrieben, konnten 19 RDCs aus den NMR-Spektren des Triazols **13** extrahiert werden. Bei der Beschreibung der Strukturen durch die erhaltenen RDCs (relevant nur 12) wird allerdings deutlich, dass neben einem ersten Trend keine weiteren Aussagen über die Struktur des Triazols **13** gemacht werden können. Die besser passenden Konformere weisen keine räumliche Nähe zwischen H4 und Hy1 auf, aber ein Ausschluss der Bootkonformation des Rings Y oder der Stellung der Ringe X und Y zueinander ist zunächst alleinig durch die RDC-Daten nicht möglich.

Die Modellstrukturen, die aufgrund ihres niedrigen Q-Faktors die reale Struktur am besten zu beschreiben scheinen, können nur qualitativ mit dem Fund der NOE-Kontakte in Einklang gebracht werden - mit Ausnahme von Konformer 163 und 167. Abbildung 4.7 zeigt eine Draufsicht des Konformers 8, in der die räumliche Nähe der Protonen H4 zu Hy3 und der Protonen Hy1 und Hx1 zueinander deutlich wird.

Obwohl die meisten Boot-Konformere (des Rings Y) aufgrund hoher Q-Faktoren unwahrscheinlich sind, ist ein prinzipieller Ausschluss dieser Konformationen nicht möglich. Zum einen besitzt Konformer 163, ebenfalls eine Bootkonformation für Ring Y, niedrige Q-Faktor-Werte. Zum anderen konnten keine

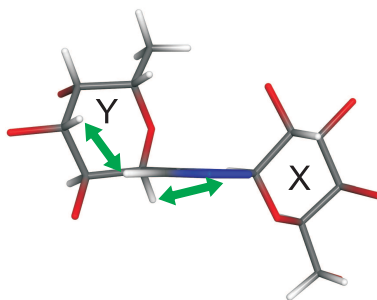


Abbildung 4.7.: Konformer 8 in einer Draufsicht zur Beschreibung der gefunden nicht trivialen NOE-Signale in grün (Das Proton Hx1 liegt unter dem Triazolring verdeckt).

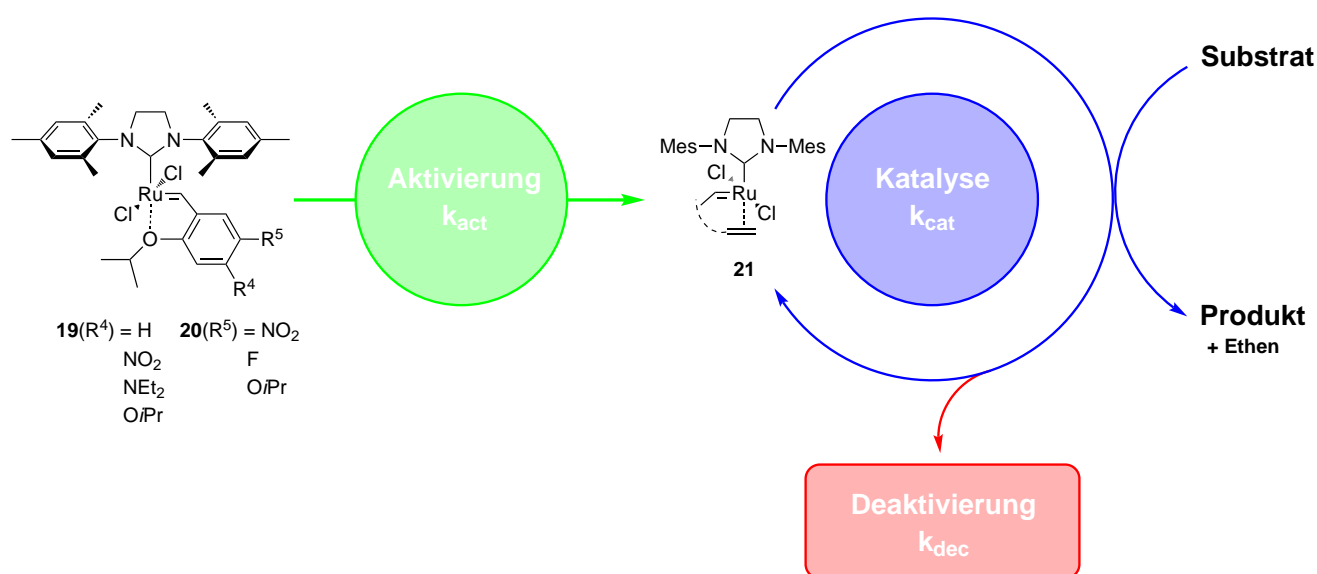
$^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten für Ring Y extrahiert werden, so dass kein eindeutiger Nachweis über eine axial/äquatoriale Beziehungen der Protonen erbracht werden kann.

Keines der 213 berechneten Konformere zeigte eine Boot-Konformation für Ring X, somit kann aufgrund der Rechnung davon ausgegangen werden, dass Ring X in der Sessel-Konformation vorliegt. Ebenso bestätigen die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten diesen Befund. Eine Aussage über den Diederwinkel zwischen N2 und Hx1 und damit die Anordnung des Rings X im Gesamtmolekül kann weder über SCST- noch über MCST-Fits getroffen werden. Zum einen scheinen die experimentell ermittelten Daten nicht ausreichend, um die Struktur zu beschreiben. Zum anderen könnte eine freie Rotation um die N1-Cx1-Bindung vorliegen und die Auswertung erschweren.

Eine weitere Betrachtung der Konformation des gesamten Triazols **13** mit den vorliegenden Daten wird daher als nicht zielführend erachtet. Vor allem Ring X erscheint unterbestimmt (nur fünf RDCs in Ring X). Hierfür müssten weitere Spektren für die Ermittlung weiterer - bis jetzt nicht erhaltener - RDCs herangezogen werden, wie XLOC und E.COSY oder HETLOC und J-HMBC zum Erhalt von ^1H - ^1H - bzw. ^1H - ^{13}C -RDCs über mehrere Bindungen.^[128–132] Auch eine detailliertere Betrachtung und Aufnahme neuer NOE-Spektren könnte zusätzliche Informationen generieren.^[133]

4.2 Kinetische Betrachtungen einer RCM

Wie Abschnitt 2.2 zu entnehmen, wurden Metathese-Reaktionen in den letzten Jahren häufiger durch NMR und UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Eine NMR-spektroskopische Betrachtung der drei Teilschritte der Ringschlussmetathese (Aktivierung, Katalyse und Deaktivierung) wurde 2013 vorgenommen (Schema 4.1).^[64] In Kooperation mit Dr. Vasco Thiel, ehemals Arbeitskreis Prof. Plenio, (Synthese und Auswertung) und Dr. K.-J. Wannowius (Kinetisches Modell und Auswertung) wurden eine Reihe an *Singlescan*-¹H-NMR-Spektren aufgenommen, um den Reaktionsverlauf zu ermitteln. Diese Ergebnisse werden zunächst beschrieben und dann die daraus entstandenen Folgearbeiten in Kooperation mit Dr. Ernesto Danieli, Arbeitskreis Prof. Blümich, (Handhabung des Benchtop-NMR-Spektrometers) in dem darauf folgenden Abschnitt erläutert.



Schema 4.1: Teilschritte einer RCM-Reaktion.

Grundlage dieser Arbeiten ist nicht wie in den meisten anderen Arbeiten, die Betrachtung des Ruthenium-Katalysators oder des Endumsatzes - egal ob es sich hier um GRUBBS I/II oder GRUBBS-HOVEYDA-Katalysatoren handelt, sondern die Betrachtung des Bildungsverlaufes des Produktes.^[10,60,134–138] Während manche Arbeiten den Endumsatz als Gütefaktor für einen bestimmten Katalysator nutzen,^[139–141] gibt es nur eine geringe Anzahl an Arbeiten, die - wie die vorliegende Arbeit - den Umsatz des Substrats bei verschiedenen Zeiten messen und zur kinetischen Betrachtung verwenden.^[142]

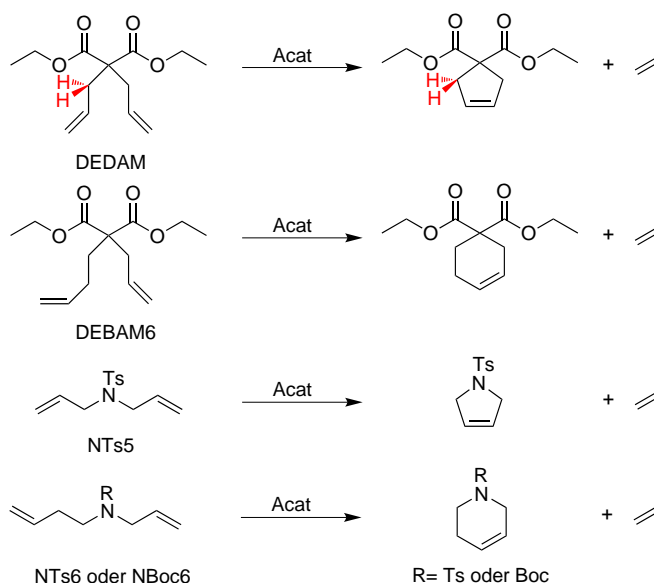
Teile des folgenden Abschnitts sind bereits veröffentlicht:

V. Thiel, K.-J. Wannowius, C. Wolff, C. M. Thiele, H. Plenio, „Ring-Closing Metathesis Reactions: Interpretation of Conversion-Time Data“, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 16403–16414, DOI 10.1002/chem.201204150.

4.2.1 Kinetische Betrachtung am Hochfeld-NMR-Spektrometer und kinetisches Modell

Um eine vereinfachte, aber alle Teilschritte umfassende, Reaktionsbetrachtung durchzuführen, wurden die in Schema 4.1 und Schema 4.2 dargestellten HOVEYDA-Komplexe und RCM-Reaktionen untersucht.

Die nach literaturbekannten Verfahren hergestellten Ruthenium-Komplexe, sollten einen breiten Bereich der aktiven und weniger aktiven Katalysatoren abdecken.^[10,62] Die Modellreaktionen wurden gewählt, da sie hoch selektiv und irreversibel zum zyklischen Produkt und Ethen reagieren.^[143,144]



Schema 4.2: RCM-Reaktionen der verschiedenen Substrate (modifiziert nach THIEL ET AL.).^[64]

Um die Reaktion zu verfolgen, wurden Serien von ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, die Signale des Substrats und des Produkts (siehe rot-markierte Protonen in Schema 4.2, Bsp. DEDAM) integriert und in Form von Umsatz-Zeit-Kurven dargestellt (Abbildung 4.8, Abbildung 4.9). Die Zeitabstände zwischen den einzelnen ^1H -NMR-Spektren wurden konstant gehalten und betragen minimal 30 s (für die Reaktion mit **19**(NO_2)-Präkatalysator), somit konnte die T_1 -Relaxation des Substrats und des Produkts gewährleistet werden (Beispiel- T_1 -Messungen ergeben $T_1 < 5$ s für DEDAM und Produkt). Aufgrund des experimentellen Aufbaus (externe Injektion der Substratlösung) beträgt die so genannte Totzeit zwischen Injektion und erster Messung zwischen 60 und 90 s. Eine weitere Reduktion dieser Totzeit kann aufgrund der Gasbildung während der Reaktion nicht durch *Rapid-Injektion-Devices* erfolgen,^[65] sondern benötigt ein neues experimentelles Setup. Hierzu sei auf Abschnitt 4.2.2 verwiesen.

Umsatz-Zeit-Kurven für RCM-Reaktionen mit DEDAM und unterschiedlichen Katalysatorbeladungen

Bei 303 K wurden eine Reihe an RCM-Reaktionen von DEDAM mit den drei unterschiedlichen Präkatalysatoren **19**(H), **19**(NO_2) und **19**(NEt_2) bei unterschiedlichen Beladungen durchgeführt. Eine exemplarische Messreihe für den **19**(H)-Katalysator ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Wie an den Kurvenverläufen erkennbar, resultiert eine höhere Konzentration an Präkatalysator P_{cat} (und damit auch an Katalysator selbst) in einem höheren Endumsatz. Allerdings wird eine überproportionale Menge an Präkatalysator für immer höhere Endumsätze benötigt, was sich in der abnehmenden *Turnover number* (ton , Gleichung 4.1 mit der Stoffmenge an Produkt n_{Produkt} und der Stoffmenge an Katalysator n_{Kat}) widerspiegelt (Tabelle 4.8).

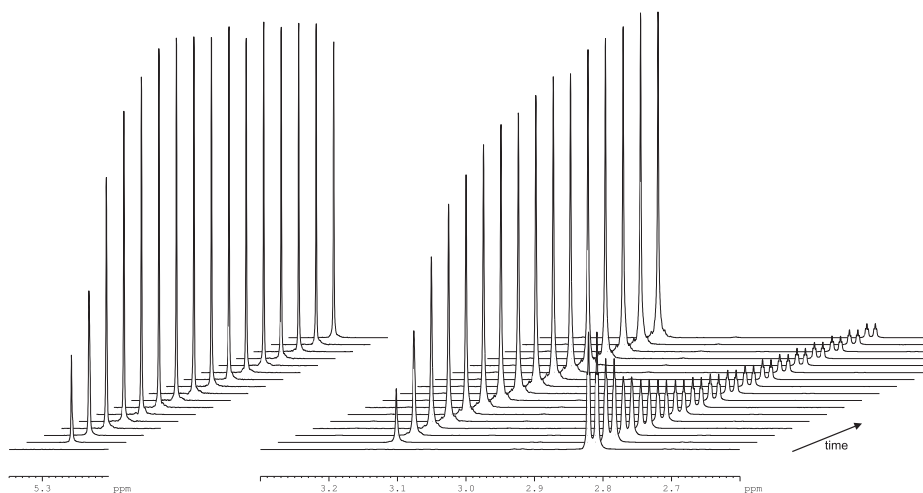


Abbildung 4.8.: Ausschnitt aus einer Reihe an Protonen-NMR-Spektren mit den Signalen des Ethens (5.3 ppm), des DEDAMs (2.8 ppm) und des Produkts (3.1 ppm), deren Integrale zur Umsatzbestimmung genutzt wurden.

$$ton = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Kat}}} \quad (4.1)$$

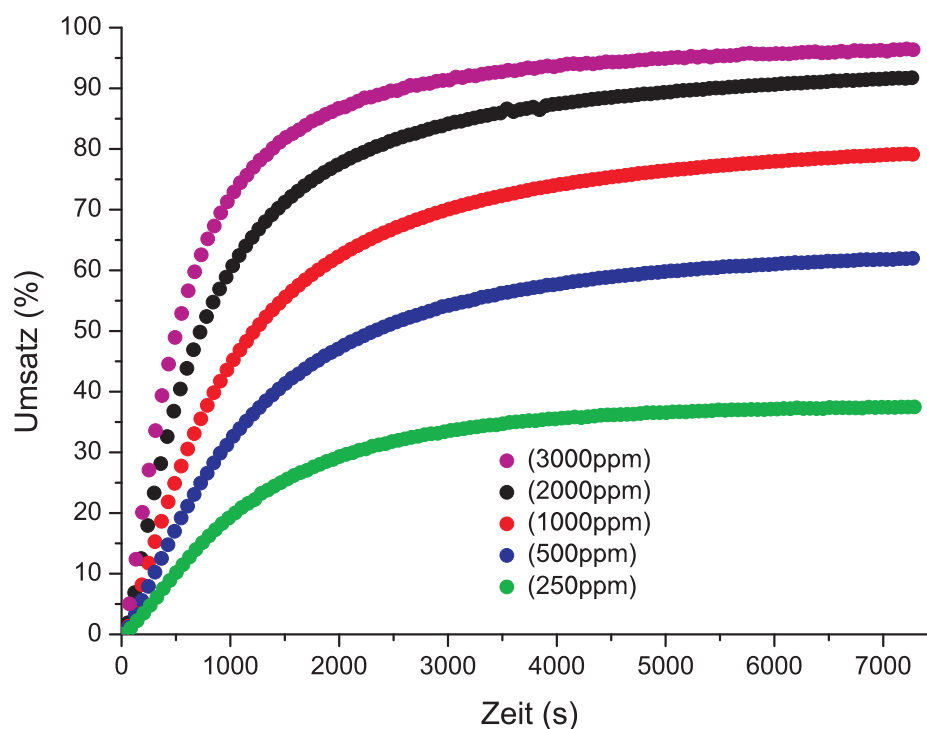


Abbildung 4.9.: Umsatz-Zeitverläufe für DEDAM ($c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ mol/L}$) und unterschiedlichen Beladungen mit **19(H)**-Präkatalysator in Toluol- d_8 bei 303 K (modifiziert nach THIEL ET AL.).^[64]

Die unterschiedliche Aktivität in der Katalyse der drei Präkatalysatoren **19(H)**, **19(NO₂)** und **19(NEt₂)** ist überraschend, da angenommen wird, dass alle drei Präkatalysatoren die gleiche aktive Spezies nach der Aktivierung durchlaufen. Auch wenn dieses Verhalten in vielen Studien beobachtet wird, ist es noch nicht vollends verstanden.^[145]

Tabelle 4.8.: Endumsatz F_{∞} und ton für die RCM-Reaktion von DEDAM bei unterschiedlicher Beladung und drei unterschiedlichen Präkatalysatoren.^[64]

Beladung l (ppm)	19(NEt₂) F_{∞} (ton)	19(H) F_{∞} (ton)	19(NO₂) F_{∞} (ton)
100	0.24 (2286)		
250	0.42 (1680)	0.37 (1480)	0.32 (1280)
500	0.65 (1300)	0.62 (1240)	0.54 (1080)
1000	0.89 (890)	0.79 (790)	0.72 (720)
1500			0.79 (526)
2000		0.92 (460)	
3000		0.96 (320)	

Umsatz-Zeit-Kurven für verschiedene Substrat/Präkatalysator Kombinationen

Diese unerwartete Diskrepanz ist auch bei weiteren untersuchten Präkatalysator- und auch Substrat-Kombinationen (Vergleiche Abbildung 4.10 und Tabelle 4.9) sichtbar. Unterschiedliche Präkatalysatoren führen zu unterschiedlichen Umsatzverläufen der Substrate. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass langsam initiiierende Präkatalysatoren wie **19(NEt₂)** einen höheren Endumsatz erreichen als schnell initiiierende wie **19(NO₂)**. Allerdings geht dieser höhere Umsatz zu Kosten einer längeren Reaktionszeit, ähnliche Beobachtungen wurden auch in anderen Untersuchungen erhalten.^[146]

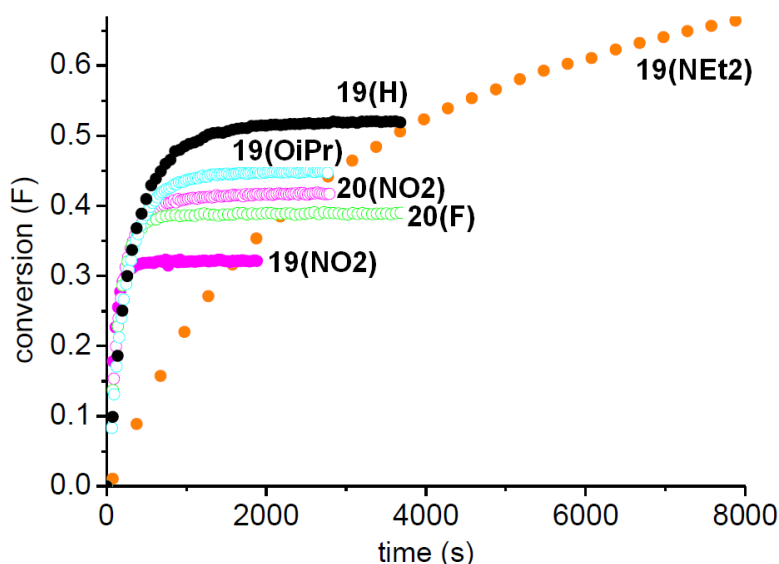


Abbildung 4.10.: Umsatz-Zeitverläufe von RCM-Reaktionen von NBoc6 mit verschiedenen Präkatalysatoren ($c(\text{NBoc6}) = 0.1 \text{ mol/L}$, 200 ppm, 303 K, entnommen aus dem Manuskript von THIEL ET AL.).^[64]

Tabelle 4.9.: Endumsatz F_∞ für die RCM-Reaktion mit fünf unterschiedlichen Substraten und bis zu acht unterschiedlichen Präkatalysatoren bei 303 K und 323 K.^[64]

Präkatalysator	F_∞ DEDAM ^{ab}	F_∞ NTs5 ^{ac}	F_∞ NBoc6 ^{ad}	F_∞ NTs6 ^{ab}	F_∞ DEDAM ^{eb}	F_∞ DEBAM6 ^{eb}	F_∞ NTs5 ^{ec}
19(NO ₂)	0.32	0.20	0.32	0.24	0.42	0.39	0.61
19(H)	0.37	0.27	0.52	0.48	0.61	0.45	0.76
19(OiPr)	0.45	0.23			0.55		
19(NEt ₂)	0.47	0.33	0.89	0.56		0.57	0.86
20(NO ₂)	0.39	0.25	0.42		0.42		
20(F)	0.34	0.21	0.39		0.42		
20(OiPr)	0.39	0.22	0.45		0.55		
20(NEt ₂)					0.67		

^a 303 K.

^b l=250 ppm.

^c l = 100 ppm.

^d l = 200 ppm.

^e 323 K.

Kinetisches Modell I

Um die in den letzten Abschnitten erhaltenen Umsatz-Zeit-Kurven in kinetische Parameter (k_{act} , k_{cat} und k_{dec}) zu überführen, wird ein kinetisches Modell benötigt, welches von Dr. K.-J. Wannowius entwickelt wurde und im Anhang hergeleitet wird.

Eine RCM-Reaktion kann grob in drei Teilschritte eingeteilt werden (Aktivierung, Deaktivierung und Katalyse). Die Aktivierung des Präkatalysators Pcat erfolgt durch Bildung einer aktiven Spezies Acat, aus der wiederum durch Deaktivierung in einer Folgereaktion (pseudo-) erster Ordnung ein deaktivierter Komplex Dcat gebildet wird (Gleichung 4.2).



Bei der katalytischen Umsetzung des Substrats S zum Produkt P handelt es sich um den dritten Teilschritt einer RCM-Reaktion. In unserem Fall wird angenommen, dass sie nach einer Kinetik erster Ordnung bezüglich des Substrats und des Katalysators verläuft (Gleichung 4.3).



Ausdruck 4.4 gibt den Umsatz F als Funktion der Zeit wieder, bei dem alle Geschwindigkeitskonstanten (außer k_{S} , Geschwindigkeitskonstante der katalytischen Umsetzung von S zu P) erster Ordnung sind (Herleitung siehe Anhang A.2.1).

$$F = 1 - \exp \left(-k_{\text{cat}} \cdot \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{dec}} - k_{\text{act}}} \cdot \left[\frac{(1 - e^{-k_{\text{act}}t})}{k_{\text{act}}} - \frac{(1 - e^{-k_{\text{dec}}t})}{k_{\text{dec}}} \right] \right) \quad (4.4)$$

$$\text{mit } k_{\text{cat}} = k_{\text{S}} \cdot c^0(\text{Pcat}) \text{ und } k_{\text{act}} \neq k_{\text{dec}}. \quad (4.5)$$

Um die in Gleichung 4.4 enthaltenen Parameter zu erlangen, kann die Gleichung an die experimentell gewonnenen Umsatz-Zeit-Kurven gefittet werden (Abbildung 4.11). Obwohl eine durchweg gute Übereinstimmung hierdurch erlangt wird, ist doch beim Vergleich der experimentelle Abweichungen vom Fit ein systematischer Fehler erkennbar (Abbildung 4.11, blau). Diese Abweichungen lassen vermuten, dass die zum Erhalt der Gleichung 4.4 vorgenommenen Annahmen nicht vollständig auf das vorliegende System zutreffen.

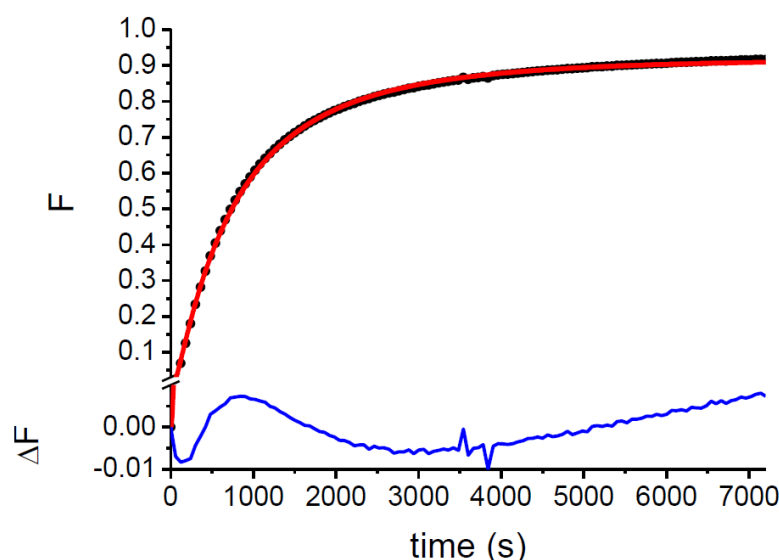


Abbildung 4.11.: Experimenteller (schwarz) und gefitteter (rot) Umsatz-Zeitverlauf einer RCM-Reaktion inkl. der Fitabweichung (blau) (Modell I, $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ mol/L}$, **19(H)** 2000 ppm, 303 K, entnommen aus dem Manuscript von THIEL ET AL.).^[64]

Kinetisches Modell II

Für eine bessere Beschreibung der experimentellen Daten ohne systematischen Fehler wurde für das folgende von Dr. K.-J. Wannowius entwickelte kinetische Modell II nicht der Umsatzverlauf, sondern die Steigung der entsprechenden Umsatzkurven betrachtet. Unter der Annahme, dass es sich bei der Umsetzung des Substrats S zum Produkt P um eine Reaktion 2. Ordnung handelt (Gleichung A.3), so ist die Steigung der Umsatzkurven ein direktes Maß für die Konzentration an aktiver Spezies Acat.

Dieses Verhalten impliziert, dass die Ringbildung viel schneller als der Initiationsschritt vonstatten geht. Diese Annahme erscheint als gerechtfertigt, da Reaktionen zweier unterschiedlicher terminaler Olefine

untereinander literaturbekannt sind und Reaktionen tri- und disubstituierter Olefine im Vergleich zu tetrasubstituierter Olefine effizienter verlaufen.^[140,147,148]

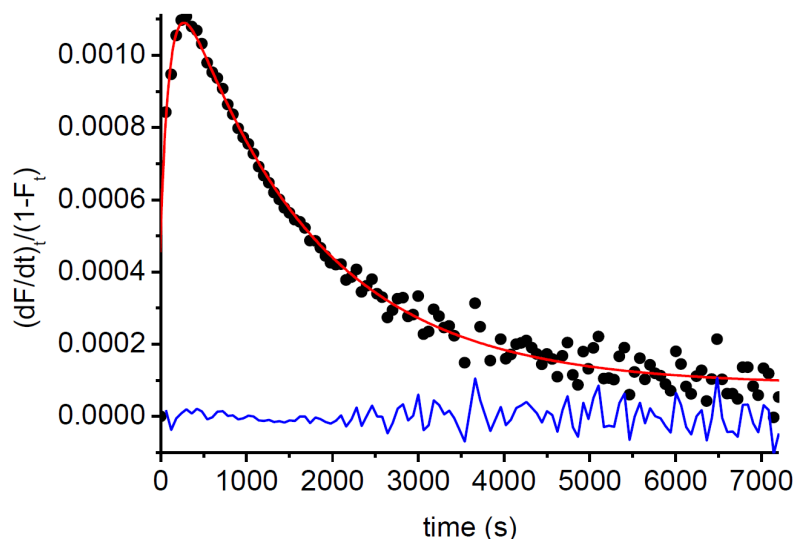


Abbildung 4.12.: Experimenteller (schwarz) und gefitteter (rot) Umsatz-Zeitverlauf einer RCM-Reaktion inkl. der Fitabweichung (blau) (Modell II, $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ mol/L}$, **19(H)** 2000 ppm, 303 K, entnommen aus dem Manuscript von THIEL ET AL.).^[64]

Gleichung 4.6 gibt die neue Auftragung der experimentellen Daten wieder, wobei die Ordinate als direktes Maß für die Konzentration der aktiven Spezies behandelt werden kann (Vgl. Abbildung 4.12). Die Fitabweichungen (Abbildung 4.12, blau) zeigen im Vergleich zu den Fitabweichungen des Umsatzes (Abbildung 4.11) kein systematisches, sondern statistisches Schwanken. Modell II beschreibt die experimentellen Daten somit besser.

$$\frac{-\left(\frac{dc(S)}{dt}\right)}{c(S)} = \frac{\left(\frac{dF}{dt}\right)}{1-F} = k_s \cdot c(\text{Acat}) \quad (4.6)$$

Durch die in Gleichung A.2 enthaltene Beschreibung der Konzentration der aktiven Spezies, kann schließlich Gleichung 4.7 erhalten werden.

$$\frac{-\left(\frac{dc(S)}{dt}\right)}{c(S)} = k_s \cdot c^0(\text{Pcat}) \cdot \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{dec}} - k_{\text{act}}} \cdot [e^{-k_{\text{act}}t} - e^{-k_{\text{dec}}t}] \quad (4.7)$$

Die zur Extraktion der Geschwindigkeitskonstanten verwendete Fit-Funktion lautet:

$$y = (-1 \cdot A_1) \cdot \exp\left[-\frac{(x-t_0)}{t_1}\right] + A_1 \cdot \exp\left[-\frac{(x-t_0)}{t_2}\right] + y_0 \quad (4.8)$$

und beinhaltet mit y_0 und t_0 zwei Parameter, die zwar keine chemische Entsprechung besitzen, aber den Fehler in der Zeitnahme (t_0) und dem Fehler bei $x \rightarrow \infty$ (y_0 , Die Steigung sollte eigentlich gegen 0 laufen) entsprechen. Die Geschwindigkeitskonstanten lassen sich nun über Gleichung 4.9 bis 4.11 aus den restlichen Parametern A_1 , t_1 und t_2 errechnen.

$$k_{\text{dec}} = \frac{1}{t_1} \quad (4.9)$$

$$k_{\text{act}} = \frac{1}{t_2} \quad (4.10)$$

$$k_S = A_1 \cdot \frac{(k_{\text{dec}} - k_{\text{act}})}{k_{\text{act}} \cdot c^0(\text{Pcat})} = \frac{A_1 \cdot \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right)}{\frac{1}{t_2} \cdot c^0(\text{Pcat})} = \frac{A_1 \cdot \left(\frac{t_2}{t_1} - 1\right)}{c^0(\text{Pcat})} \quad (4.11)$$

Aktivierung und Deaktivierung

Durch die in Abbildung 4.13 gezeigte semilogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstante k_{act} gegen die Anfangskonzentration an Präkatalysator ist erkennbar, dass die Aktivierung zwar von der Natur des Präkatalysators aber nicht von dessen eingesetzter Anfangskonzentration abhängt.

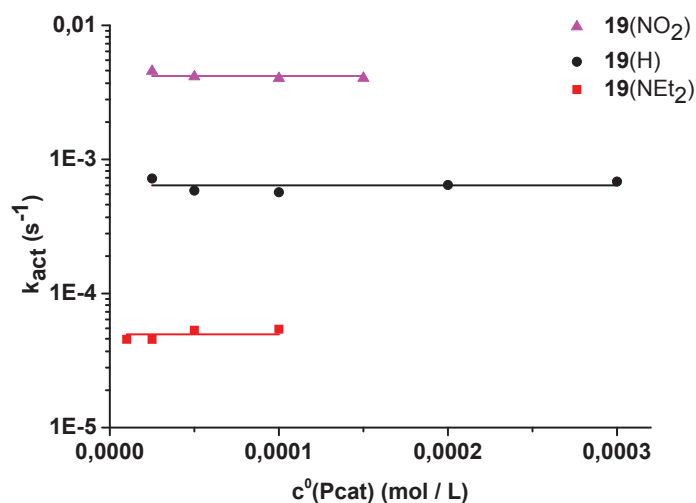


Abbildung 4.13.: Semilogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstante k_{act} gegen die Anfangskonzentration an Präkatalysator ($c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ mol/L}$, 303 K, entnommen aus dem Manuscript von THIEL ET AL.).^[64]

Eine Abhängigkeit von k_{act} von der Substratkonzentration konnte schon in vorangegangenen Arbeiten gezeigt werden.^[10]

Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung k_{dec} gegen die Anfangskonzentration an Präkatalysator $c^0(\text{Pcat})$ zeigt eine lineare Abhängigkeit mit einem Achsenabschnitt, was auf eine Reaktion zweiter Ordnung schließen lässt (Abbildung 4.14). Der Achsenabschnitt repräsentiert die Geschwindigkeitskonstante (pseudo-)erster Ordnung k_{dec1} einer unimolekularen Reaktion. Die von Ruthenium abhängige unimolekulare Deaktivierung kann auf eine Reaktion von Acat mit Verunreinigungen, Lösungsmittel, NHC-Ligand oder Ähnlichem zurückzuführen sein.^[136]

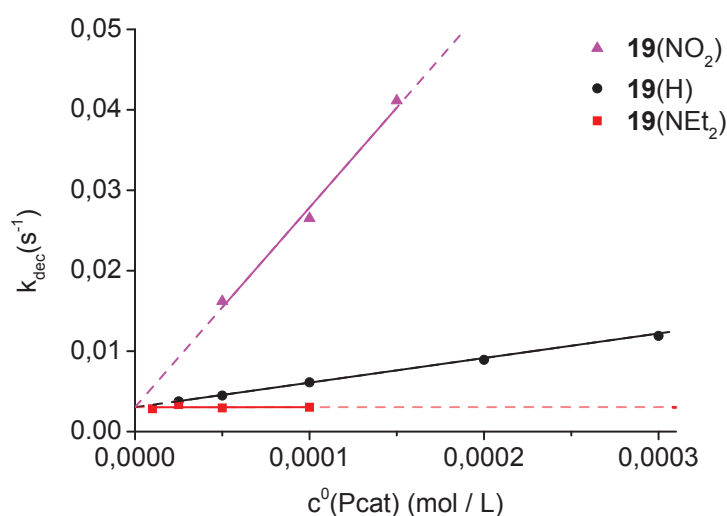


Abbildung 4.14.: Semilogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstante k_{dec} gegen die Anfangskonzentration an Präkatalysator ($c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ mol/L}$, 303 K, entnommen aus dem Manuscript von THIEL ET AL.).^[64]

Die lineare Steigung aus Abbildung 4.14 impliziert nach Gleichung 4.12 eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{dec2}

$$k_{\text{dec}} = k_{\text{dec1}} + k_{\text{dec2}} \cdot c^0(\text{Pcat}). \quad (4.12)$$

Die Anwesenheit eines bimolekularen Deaktivierungsschritts lässt sich auch in anderen Arbeiten finden, so kann die Aktivierungserhöhung von festphasen-gebundenen Metathesekatalysatoren unter anderem durch die Abnahme an bimolekularen Deaktivierungsschritten begründet sein.^[149] Des weiteren wurden sowohl bimolekulare Deaktivierungsprodukte als auch Dimerspezies für Grubb II-Katalysatoren isoliert und charakterisiert.^[136,138,141] Außerdem nimmt die *ton* bei Erhöhung der Präkatalysatorkonzentration ab. Die Deaktivierung von Acat kann tendenziell durch alle Rutheniumspezies erfolgen, so kann Acat mit Acat bzw. Acat mit Pcat reagieren.^[136]

Die hier gezeigte Abhängigkeit der bimolekularen Deaktivierungskonstante k_{dec2} von der Präkatalysator-natur zeigt, dass die Umsatzunterschiede zwischen den einzelnen Präkatalysatoren maßgeblich durch den bimolekularen Deaktivierungsschritt erzeugt werden. Ein schnell initiiender Präkatalysator erzeugt

eine höhere Konzentration an aktiver Spezies, die somit eher den bimolekularen Deaktivierungsschritt durchläuft, als die aktive Spezies, die durch langsam initiiierende Komplexe erzeugt wird. Somit ist für Komplexe wie **19(NEt₂)** und die damit zusammenhängende geringere Konzentration an Acat sowohl der bimolekulare Deaktivierungsschritt als auch der bimolekulare Katalyseschritt langsamer.

Durch die unterschiedliche Natur der Präkatalysatoren ist auch die Abhängigkeit von der uni- bzw. bimolekularen Deaktivierung unterschiedlich. Während für den schnell initiiierenden **19(NO₂)**-Katalysator der bimolekulare Schritt überwiegt, hängt der **19(NEt₂)**-Komplex stärker vom unimolekularen Term ab. Diese Beobachtung kann auch zu den in Modell I aufgetretenen systematischen Fehler geführt haben, welche vermutlich von unimolekularer Deaktivierung stammt (Abbildung 4.11).

Um das Verhalten der unterschiedlichen Präkatalysatoren bildlich zu verdeutlichen, kann - ausgehend von den Umsatz-Zeitkurven - die Konzentration an Pcat und Acat für die jeweiligen Präkatalysatoren (**19(NO₂)**, **19(H)** und **19(NEt₂)**) berechnet werden. Abbildung 4.15 zeigt für den Präkatalysator **19(NO₂)** deutlich die schnelle Abnahme an Pcat und die schnelle Bildung der aktiven Spezies, die allerdings auch schnell wieder deaktiviert wird, nachdem sie bei ungefähr 120s ein Maximum durchlaufen hat.

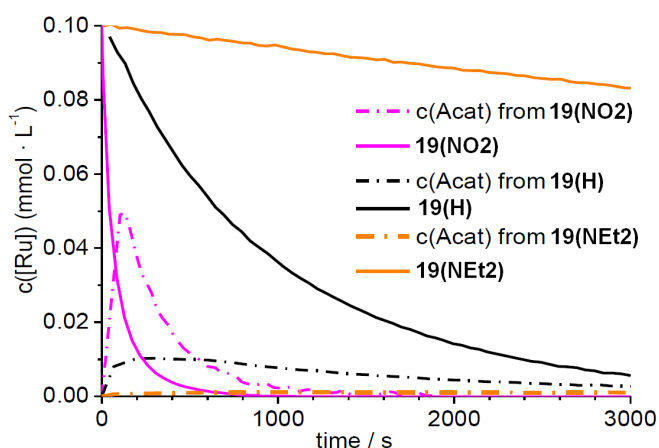


Abbildung 4.15.: Berechnete zeitabhängige Konzentration für Pcat (durchgezogen) und Acat (gestrichelt) verschiedener Präkatalysatoren ($c^0(\text{Pcat}) = 0.1 \text{ mmol/L}$, DEDAM, 303 K, entnommen aus dem Manuscript von THIEL ET AL.).^[64]

Der errechnete Betrag an Acat für **19(NEt₂)** hingegen ist die ganze Zeit über sehr gering ($<0.01 \text{ mmol/L}$), wodurch - wie schon mehrfach erwähnt - die bimolekulare Deaktivierung vernachlässigt werden kann. Dieses Verhalten erklärt auch, dass die wiederholte Zugabe kleinerer Portionen an Pcat insgesamt zu einem höheren Umsatz führen kann, als die einmalige Zugabe der Gesamtmenge an Pcat.^[139,150]

Der Etheneinfluss auf die RCM-Reaktion

Die während der Reaktion ansteigende Ethenkonzentration kann ähnlich der Produktbildung durch die aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren beobachtet werden. Da die verwendeten Röhrchen einen Deckel mit Loch besaßen, nimmt die Ethenkonzentration nach der anfänglichen Bildung mit der Zeit ab (vgl. Abbildung 4.16).

In der Literatur wird Ethen ein nicht unerheblicher Einfluss auf die Deaktivierung des Katalysators nachgesagt,^[136,151] allerdings konnte in der vorliegenden Arbeit keine große Abhängigkeit zwischen

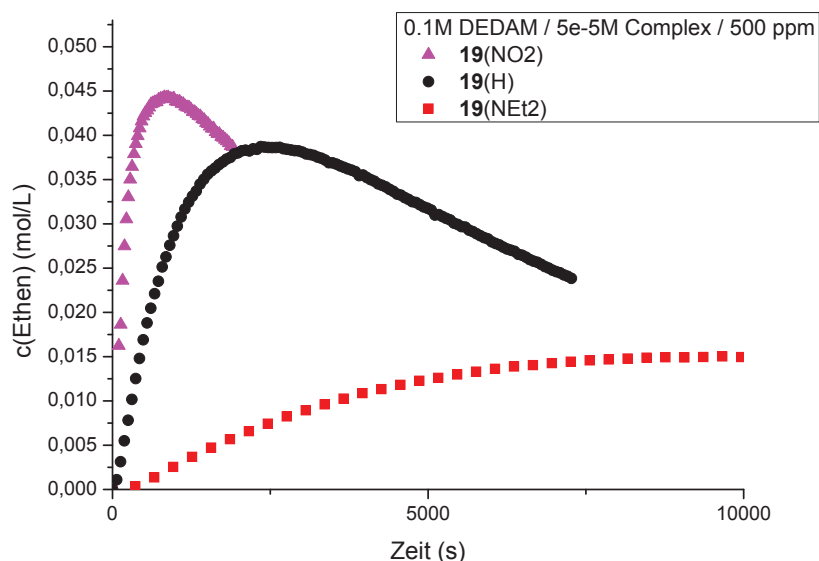


Abbildung 4.16.: Zeitabhängige Konzentration an Ethen in einem NMR-Röhrchen mit punktierten Deckel ($c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ mol/L}$, 303 K, 500 ppm, modifiziert nach THIEL ET AL.).^[64]

Ethen und der Deaktivierung gefunden werden, weder bei der bimolekularen, noch der unimolekularen Deaktivierung bei unterschiedlichen Ethenkonzentrationen. Dennoch kann ein Einfluss des Ethens nicht vollends ausgeschlossen werden, vor allem dann nicht, wenn es sich um Reaktionen mit nahezu vollständigen Umsatz oder sehr niedriger Beladung handelt.^[136,151–157]

Vergleich mit UV/VIS-Untersuchungen der Initiierungsgeschwindigkeitskonstanten

Bei einem Vergleich der in einer früheren UV/VIS-Untersuchung veröffentlichten Werte für die Initiierungsgeschwindigkeit (k_{ini}) mit der durch NMR-erhaltenen k_{act} fallen zunächst die - trotz unterschiedlicher Untersuchungsmethoden - ähnlichen Trends und Größenordnungen auf (Tabelle 4.10). So nehmen beide Werte für elektronen-defizitäre Rutheniumkomplexe zu. Allerdings liegen die Werte für k_{ini} konsistent höher als die von k_{act} (dieser Unterschied nimmt für schnell initiiierende Katalysatoren weiter zu). Dies könnte bedeuten, dass die Änderungen in den beobachteten UV/VIS-Absorptionsbanden nur den Auftaktsschritt eines mehrstufigen Aktivierungsprozesses abbilden bei dem Pcat in Acat umgewandelt wird.^[137]

Tabelle 4.10.: Vergleich der Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_{ini} (UV/VIS-Messungen) und k_{act} (NMR-Messungen).^[10,64]

Präkatalysator	$k_{\text{act}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{ini}} \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$
19(NEt₂)	$(0.54 \pm 0.04) \times 10^{-4b}$	0.69×10^{-4}
19(H)	$(6.6 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	10.5×10^{-4}
19(NO₂)	$(77 \pm 1) \times 10^{-4b}$	132×10^{-4}

^a Initiierungskonstante berechnet über literaturbekannten DEDAM-Daten.^[10]

^b Bestimmt über einen kombinierten Fit der **19(NEt₂)**-Daten, siehe THIEL ET AL..^[64]

Temperaturabhängigkeit

Bei Betrachtungen der Umsatz-Zeitverläufe von DEDAM mit **19(H)** oder **19(NO₂)** als Katalysator bei verschiedenen Temperaturen fällt auf, dass durch Steigerung der Reaktionstemperatur der Umsatz ebenfalls erhöht werden kann (Abbildung 4.17). Dies ist wiederum ein Indiz für unterschiedliche Aktivierungsbarrieren für die Katalysatordeaktivierung und Katalyse selbst. Um die Temperaturabhängigkeit der drei Geschwindigkeitskonstanten (k_{act} , k_{cat} und k_{dec}) zu analysieren, wurden für die **19(H)**-katalysierten Reaktionen entsprechende ARRHENIUS-Auftragungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 4.11 angegeben sind. Durch die für k_{cat} höhere Aktivierungsenergie bei 303 K wird die durch Temperatursteigerung ausgelöste Umsatzerhöhung erklärt.

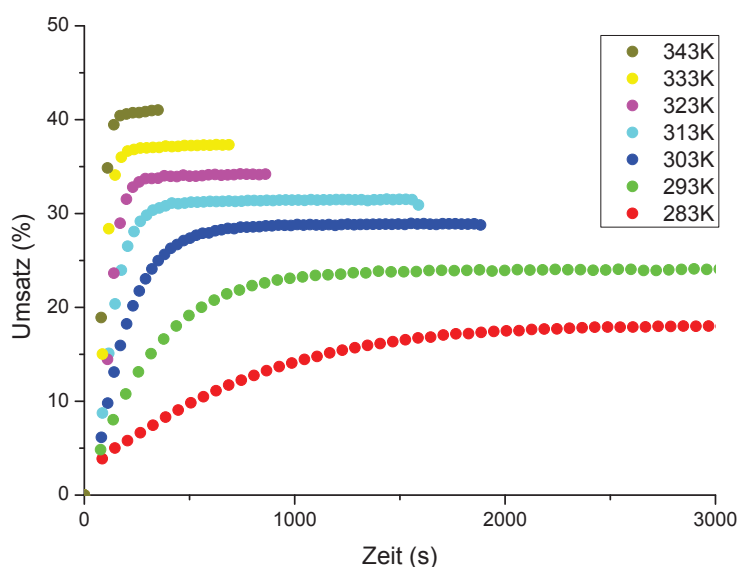


Abbildung 4.17.: Umsatz-Zeitverläufe für **19(NO₂)**-katalysierte RCM-Reaktionen in einem Temperaturbereich von 283-343 K ($c(\text{DEDAM})=0.1 \text{ mol/L}$, 200 ppm, modifiziert nach THIEL ET AL.).^[64]

Tabelle 4.11.: Aus den Arrhenius-Auftragungen erhaltene Daten für die RCM-Reaktion von DEDAM mit **19(H)** bei 303 K.^[64]

	$E_A \text{ (kJ/mol)}$	$k \text{ (1/s} \cdot 10^3\text{)}$
Aktivierung	66.2 ± 1.4	0.87 ± 0.07
Katalyse	100.3 ± 3.4	1.41 ± 0.27
Deaktivierung	82.6 ± 3.2	6.66 ± 1.10

Diskussion und Schlussfolgerung

Durch die in den letzten Abschnitten diskutierten Untersuchungen der RCM-Reaktion konnte eine Reihe an neuen Ergebnissen erhalten werden. Der langsamer erreichte aber höhere Umsatz von langsam initiiierenden Präkatalysatoren kann auf das Vorhandensein zweier paralleler Deaktivierungsreaktionen

zurückgeführt werden. Da die Konzentration an aktiver Spezies für langsam initiiierende Komplexe (wie **19**(NEt₂)) sehr viel geringer ist als die für schnell initiiierende Komplexe (wie **19**(NO₂)), fällt die bimolekulare Deaktivierung weniger ins Gewicht als die unimolekulare Deaktivierung, wodurch der Umsatz erhöht wird.

Ein Vergleich der Katalysegeschwindigkeitskonstanten k_s für drei Substrate (DEDAM, NTs5, NBoc6) ergibt, dass es sich bei der RCM-Katalyse prinzipiell um einen sehr schnellen Prozess handelt, wobei es sich bei DEDAM um das am langsamsten reagierende der drei Substrate handelt. Da keine Abhängigkeit von k_s hinsichtlich der Natur des Präkatalysators besteht, wird die Annahme, dass alle Präkatalysatoren die gleiche aktive Spezies durchlaufen, bestätigt.

Durch diese Ergebnisse und die gefundene Temperaturabhängigkeit kann geschlossen werden, dass der höchstmögliche Umsatz bei hohen Temperaturen und langsam initiiierenden Katalysatoren erreicht werden kann.

All diese Betrachtungen beruhen auf kinetischen Überlegungen und sind somit direkt beeinflusst von der Güte des kinetischen Modells. Wie zunächst an der Deaktivierung der verschiedenen Katalysatoren erkennbar, ist die Modell-Annahme einer unimolekularen Deaktivierung nicht gegeben und für die Beschreibung von schnell initiiierenden Komplexen ungenügend. Ähnliche bimolekulare Aggregationszwischenschritte könnten (eventuell in geringeren Maße) auch bei der Aktivierung (oder Katalyse) vorliegen. Während der Wiederholung und Verifizierung der vorliegenden Ergebnisse wurde eine gewisse Abhängigkeit von der Konzentration der Maßlösungen der Präkatalysatoren beobachtet, die aber nicht weiter systematisch untersucht werden konnte. Dieser Befund könnte auf die genannten Aggregationsschritte zurückzuführen sein. Generell war die Reproduzierbarkeit der Daten stark an die Handhabung (chemische Vorbehandlung der Substrate und Reihenfolge der Injektionen), Konzentration und Temperatur gekoppelt. Der Fehler der hierdurch für die Messpunkte angenommen werden muss, wird auf ungefähr 5% geschätzt, kann aber systematischer Natur sein.

Eine weitere Fehlerquelle liegt auf der Fitfunktion selbst. Da die Form der Fitkurve stark von der Anzahl der Messpunkte bei kleinen Zeiten und deren Werten abhängig ist (sowohl bei Modell I als auch Modell II), ist deren Güte von äußerstem Interesse. Der Erhalt von verlässlichen Datenpunkten in diesen kurzen Zeiten wird für schnell initiiierende Präkatalysatoren noch erschwert, z.T. konnten selbst beim **19**(H)-Katalysator nur wenige Datenpunkte $t < 90$ s erhalten werden. Neben der Relaxationszeit zwischen zwei Scans ist hier vor allem die Totzeit der limitierende Faktor. Eine Möglichkeit die Totzeit, also die Zeit zwischen Injektion und erster Messung, zu verkürzen, ist die Änderung des experimentellen Aufbaus. Diese Möglichkeit wird in Abschnitt 4.2.2 näher erläutert.

4.2.2 Verringerung der Totzeit durch Messungen an einem Benchtop-NMR-Spektrometer

Um den Verlust der ersten Datenpunkte aufgrund der experimentell bedingten Totzeit zu kompensieren, kann unter anderem der experimentelle Aufbau verändert werden. In der vorliegenden Arbeit sollte, um die Totzeit zu verringern, ein Benchtop-NMR-Spektrometer der Firma Magritek eingesetzt werden (Abbildung 4.18). Das sogenannte *Spinsolve*-Spektrometer ermöglicht eine schnelle manuelle Probenwechselung ohne anschließendes Einstellen der Lock- und Shimparameter. Hierdurch kann die Totzeit zwischen Injektion und erster Messung verkürzt werden.



Abbildung 4.18.: Foto eines *Spinsolve*-NMR-Spektrometers der Firma Magritek (aufgenommen im AK THIELE).

Kinetikmessungen 0.1 M DEDAM-Lösung

Um eine gute Vergleichbarkeit der Experimente am 42 MHz-Benchtop-NMR-Spektrometer mit den Ergebnissen am 600 MHz-NMR-Spektrometer zu erreichen, wurden trotz der geringeren Sensitivität des Benchtop-Geräts die selben Probenkonzentrationen eingesetzt. Als Modellkatalysator wurde der **19(H)**-Präkatalysator verwendet, da die Reaktionszeit für die RCM von DEDAM für diesen Katalysator moderate Werte aufweist. Auch die Reihenfolge der Probenpräparation wurde gleich gehalten, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.1 zu erhalten.

In Abbildung 4.19 sind neben den Umsatz-Zeitverläufen des 42 MHz-NMR-Spektrometers bei unterschiedlicher Beladung auch die entsprechenden Verläufe, die zuvor am 600 MHz-Spektrometer erhalten wurden, aufgezeigt.^[64] Die Vergleichbarkeit ist - obwohl unterschiedliche Maßlösungen eingesetzt wurden - gut und die Verläufe zeigen den gleichen Trend auf. Zusätzlich zu den bereits erhaltenen Umsatz-Zeitverläufen am 600 MHz-Spektrometer wurde eine Messung mit der gleichen Maßlösung wie die der Messungen am 42 MHz-NMR-Spektrometer bei einer Beladung von 3000 ppm wiederholt (Kennzeichnung durch 600 MHz*). Hieran kann der Einfluss der unterschiedlichen Maßlösungen gut erkannt werden, da die beiden Kurven leicht unterschiedliche Verläufe zeigen (Messung: Dreieck dunkelrot und Dreieck dunkelgrün). Generell zeigen die Datenpunkte, die am 600 MHz-Spektrometer aufgenommen wurden, geringere Schwankungen, da die Sensitivität dieses Spektrometers höher ist als bei dem Benchtop-Gerät.

Wird allerdings ein Zoom der Umsatz-Zeit-Verläufe betrachtet (Abbildung 4.20), ist zu erkennen, dass während die erste Messung am 600 MHz-Spektrometer nach ca. 90 s aufgenommen werden kann, die

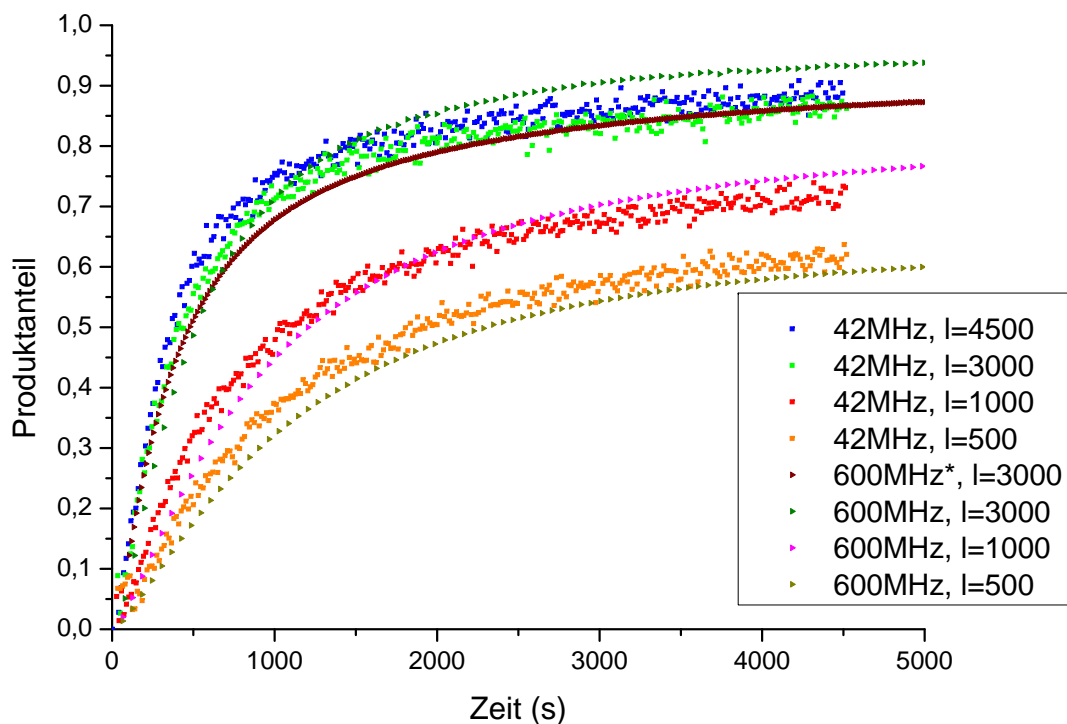


Abbildung 4.19.: Umsatz-Zeitverläufe für **19(H)**-katalysierte RCM-Reaktionen bei verschiedenen Beladungen gemessen am 42 MHz (Quadrat) und am 600 MHz (Dreieck)-Spektrometer (* = gleiche Maßlösung wie für die Messungen am 42 MHz-NMR-Spektrometer, 0.1 M DEDAM).

ersten Datenpunkte für das 42 MHz-Spektrometer schon ab 30 s erhalten werden. Diese Reduzierung der Totzeit um den Faktor 3, konnte allein durch eine Änderung des Spektrometers erzielt werden. Da hier Signale ausgewertet werden, die ein sehr geringes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen, besitzen die Messwerte bei Umsätzen < 5% große Fehler, die im Maximalfall in der selben Größenordnung des Umsatzes liegen können. Der folgende Exkurs befasst sich mit den Auswertemöglichkeiten um diesen Integrationsfehler zu verringern.

Dennoch werden bei den Messreihen am 42 MHz-NMR-Spektrometer neue Datenpunkte, die vorher zeitlich nicht zugänglich waren, erhalten. Außerdem ist eine leichte abgeflachte Steigung bei kürzeren Zeiten für alle Kurven zu erkennen, die eventuell auf Assoziationseffekte des Präkatalysators in der konzentrierten Katalysatorlösung zurück zuführen ist. Besonders ausgeprägt ist dieses Phänomen bei niedriger Beladung, bei der der Fehler allerdings auch größer ist. Eine Einordnung der durch die Messungen am 42 MHz-Spektrometer erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ist in einem folgenden Abschnitt gegeben.

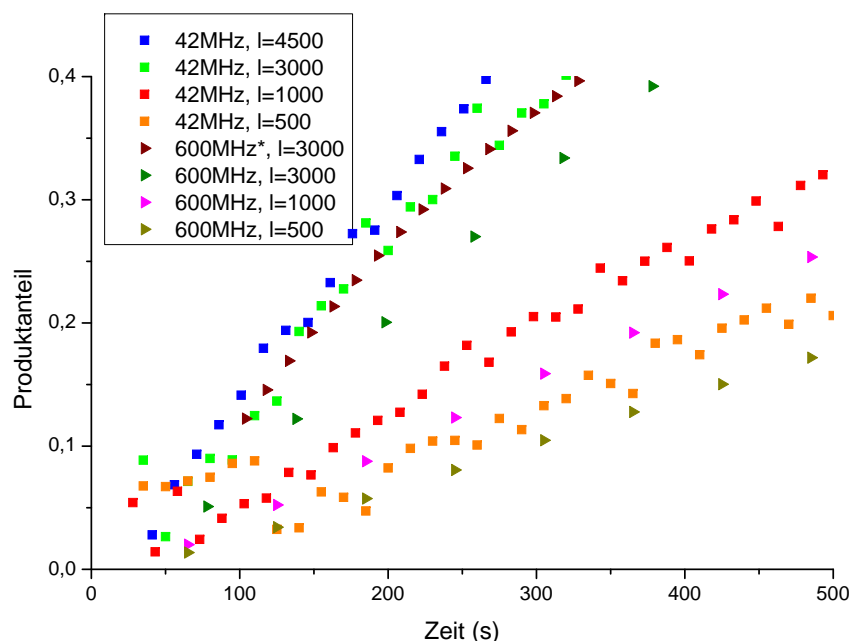


Abbildung 4.20.: Zoomausschnitt der Umsatz-Zeitverläufe bei verschiedenen Beladungen gemessen am 42 MHz (Quadrat) und am 600 MHz (Dreieck)-Spektrometer (* = gleiche Maßlösung wie für die Messungen am 42 MHz-NMR-Spektrometer, 0.1 M DEDAM).

Exkurs: Auswertemöglichkeiten der Signale

Um die am 42 MHz-Spektrometer erhaltenen ^1H -NMR-Spektren auswerten zu können, müssen verschiedene Dinge zur Prozessierung bedacht werden. Eine kurze Aufführung des Auswertevorgehens mit **Mnova 10** ist im Anhang (Anhang A.2.2) enthalten. Wichtig bei der Prozessierung der 42 MHz-Spektren ist hier die exponentielle Apodisierung von 0.2 Hz, die die Spektren glättet und somit das Signal-Rausch-Verhältnis erhöht.

Klassischer Weise werden die Signale der jeweiligen Verbindungen integriert, da das Integral eines Signals proportional zur Anzahl an Protonen, die dieses Signal hervorrufen, ist. Hierfür wird ein Integralbereich des jeweiligen Signals angegeben und integriert. Zu beachten ist, dass zwei zu integrierende Signale möglichst basisliniengetrennt vorliegen. Bei der Integration der ^1H -NMR-Spektren, die mit dem 600 MHz-Spektrometer aufgenommen wurden, ist eine Separation der Signale des Produktes und des DEDAMs aufgrund der höheren Auflösung gegeben (Vergleiche Abbildung 4.8). Im Falle des 42 MHz-Spektrometers ist die Basislinientrennung nur zum Teil gegeben (Abbildung 4.21).

Die klassische Integration führt durch die nur teilweise vorliegende Basislinientrennung, wie in Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23 (schwarz) zu sehen, gerade bei kurzen Zeiten zu einer Überbestimmung des Produktanteils. Bei etwa 100 s kommt es dann zu einem sprunghaften Abfall des Produktanteils, der chemisch nicht erklärt werden kann.

Um dieses Verhalten zu verifizieren oder zu unterbinden, wurde neben der klassischen Integration die Anteilsbestimmung über *Linefitting*-Prozeduren vorgenommen. Hierfür wird jeweils eine LORENTZ-Kurve an die zu quantifizierenden Signale gefittet und das Integral dieser Kurve bestimmt. Die idealen Kurven sollten idealerweise den Fehler, der durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis entsteht, verringern. Da diese Auswertemethode automatisch und nicht intelligent funktioniert, kann es hier trotzdem zu Fehlern und Schwankungen kommen (Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23 hellblau). 1. Schwache breite Signale

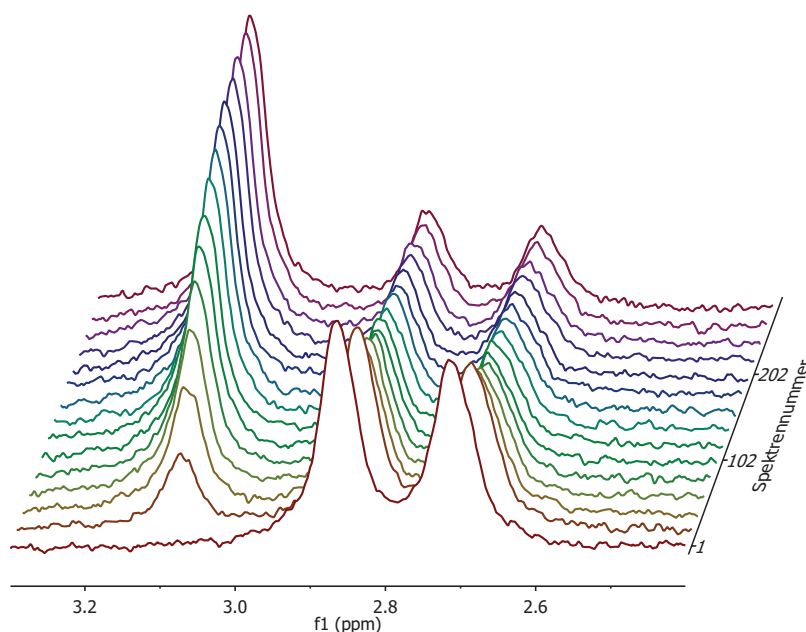


Abbildung 4.21.: Beispiel-Stack von einer Auswahl an am 42 MHz-Spektrometer aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren im Bereich der zu integrierenden Signale des Produktes (3.10 ppm) und des Eduktes (DEDAM, 2.80 ppm). Als Kinetikbeispiel wurde Kinetik cw005-kin32 gewählt (0.1 M DEDAM, 500 ppm, 42 MHz).

werden zum Teil nicht als Signale erkannt, wodurch das Produktintegral in den ersten 4 Spektren als 0 gewertet wird. 2. Es kann zu einer Fehlinterpretation des Signals kommen, so dass die LORENTZ-Kurve nicht dem eigentlichen Signal entspricht und zu klein oder zu groß ist (Beispiel: 7tes Spektrum, Produktsignal, Abbildung 4.24 links). 3. Aufbauend auf dem zweiten Punkt kann es zu einer Fehlinterpretation der Signale kommen, die zu einer Ergänzung der beiden Kurven für das Eduktsignal mit einer dritten Kurve führt (Siehe hierzu die 5 Ausreißpunkte in Abbildung 4.23 und Abbildung 4.24 rechts).

Aufgrund der auftretenden Probleme wurde eine weitere Möglichkeit der Auswertung ausprobiert. Hierfür wurde nicht das Integral der Signale betrachtet, sondern die Intensität der Signale. Hierfür wird ein Bereich für jedes Signal angegeben für das die Intensität bestimmt werden soll. Um eventuelles Rauschen auf dem Signal zu kompensieren, wird eine parabolische Interpolation des Signals vorgenommen und die maximale Intensität bestimmt. Nun ist die Signalintensität, anders als das Integral, nicht zwangsläufig proportional zur Anzahl an Protonen, die dieses Signal hervorrufen. Die natürliche Linienbreite eines Signals ist von den Relaxationszeiten, Feldinhomogenitäten und eventuellen Austauschphänomenen abhängig.^[15] Dadurch kann ein Signal breiter und vor allem flacher erscheinen als ein Signal, das zum Beispiel keinen Austauschphänomenen unterliegt und dem die gleiche Anzahl an koppelnden Kernen zugrunde liegt. Im hier vorliegenden Fall entspricht der Verlauf der Produktsignalintensität gut dem Verlauf des Integrals, wobei der Gesamtverlauf gleichmäßiger erscheint und auch die Signale bei kurzen Zeiten besser bestimmt wirken (Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23). Ein Vergleich der drei Auswertemethoden zeigt, dass der Unterschied zwischen den Methoden und damit der Fehler der Datenpunkte vor allem bei kurzen Zeiten einem Anteil von absolut bis zu 0.07 entsprechen kann.

Trotz des großen Fehlers konnte sowohl für die Auswertemethode durch das klassische Integrieren als auch durch die Auswertung über die Signalintensität Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden, die in einem folgenden Abschnitt diskutiert werden.

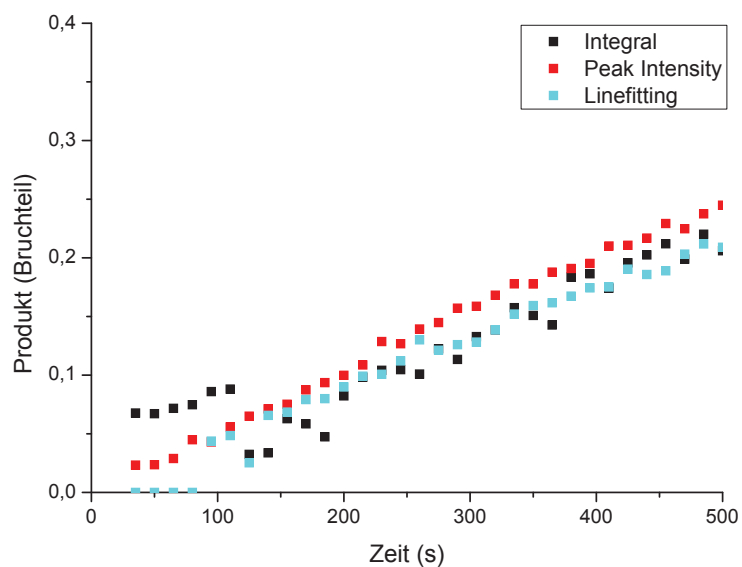


Abbildung 4.22.: Zoom an den Produktanteilsverlauf, der über verschiedene Auswertemethoden erhalten wurde (schwarz: klassische Integration, hellblau: *Linefitting* aller drei Signale, rot: *Peak Intensity*). Als Kinetikbeispiel wurde Kinetik cw005-kin32 gewählt (0.1 M DEDAM, 500 ppm, 42 MHz).

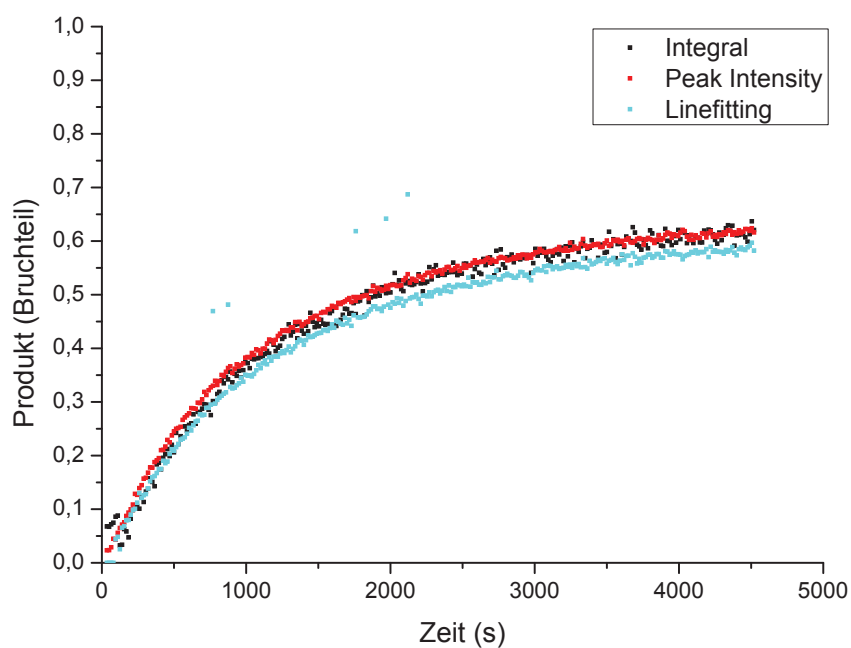


Abbildung 4.23.: Produktanteilsverlauf, der über verschiedene Auswertemethoden erhalten wurde (schwarz: klassische Integration, hellblau: *Linefitting* aller drei Signale, rot: *Peak Intensity*). Als Kinetikbeispiel wurde Kinetik cw005-kin32 gewählt (0.1 M DEDAM, 500 ppm, 42 MHz).

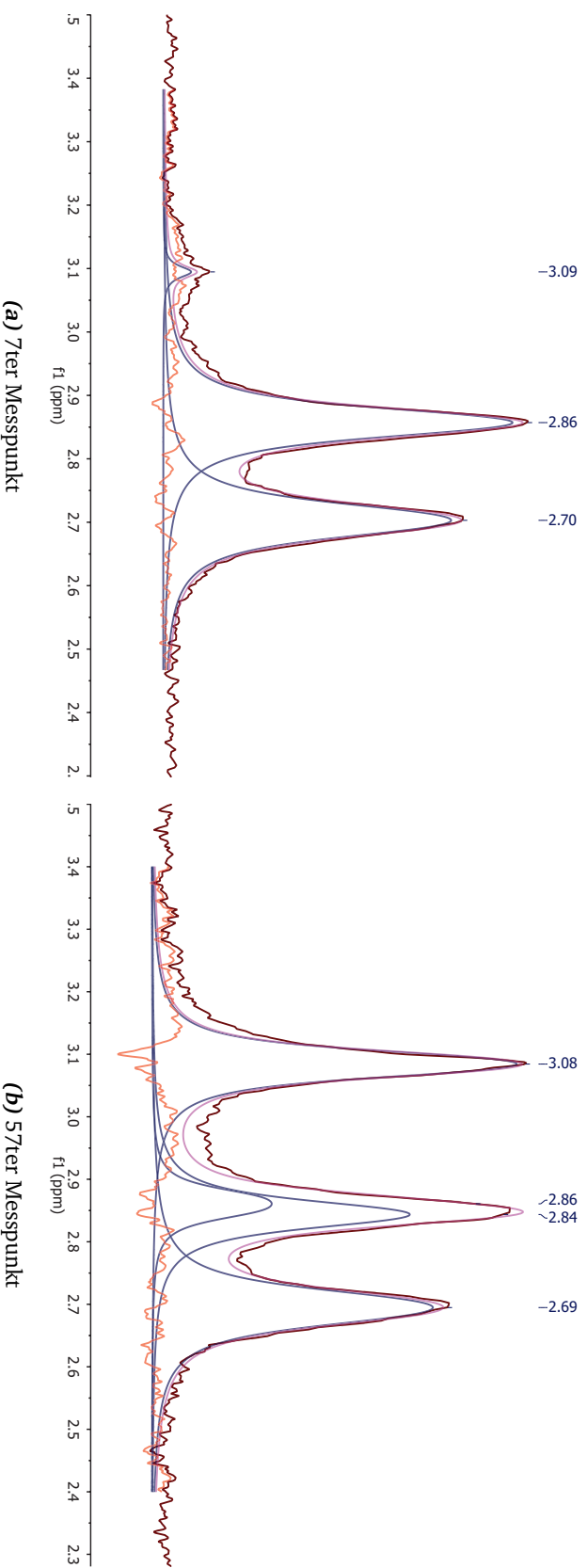


Abbildung 4.24.: Beispielspektren zur näheren Erläuterung der Problematik bei der *Linefitting*-Auswertemethode (cw005-kin32, 0.1 M DEDAM, 500 ppm, 42 MHz). Links: Fitanpassung der drei Signale mit zu kleiner LORENTZ-Kurve für das Signal bei 3.09 ppm. Rechts: Fitanpassung an die Signale durch vier statt drei Kurven (dunkelrot: gemessenes Spektrum, blau: gefittete einzelne LORENTZ-Kurven, hellrosa: Summe der einzelnen LORENTZ-Kurven, rot: Restabweichung von den Kurven).

Um den durch die niedrigere Magnetfeldstärke resultierenden Sensitivitätsverlust zu minimieren und den Fehler durch das geringe Signal-Rausch-Verhältnis zu minimieren, wurden zusätzlich Messungen mit verdoppelter DEDAM-Konzentration am 42 MHz-Spektrometer durchgeführt. Die zu integrierenden Signale des Substrats und des Produkts besitzen - wie in Abbildung 4.25 erkenntlich - höhere Signal-Rausch-Werte als für die Messung bei 0.1 M DEDAM.

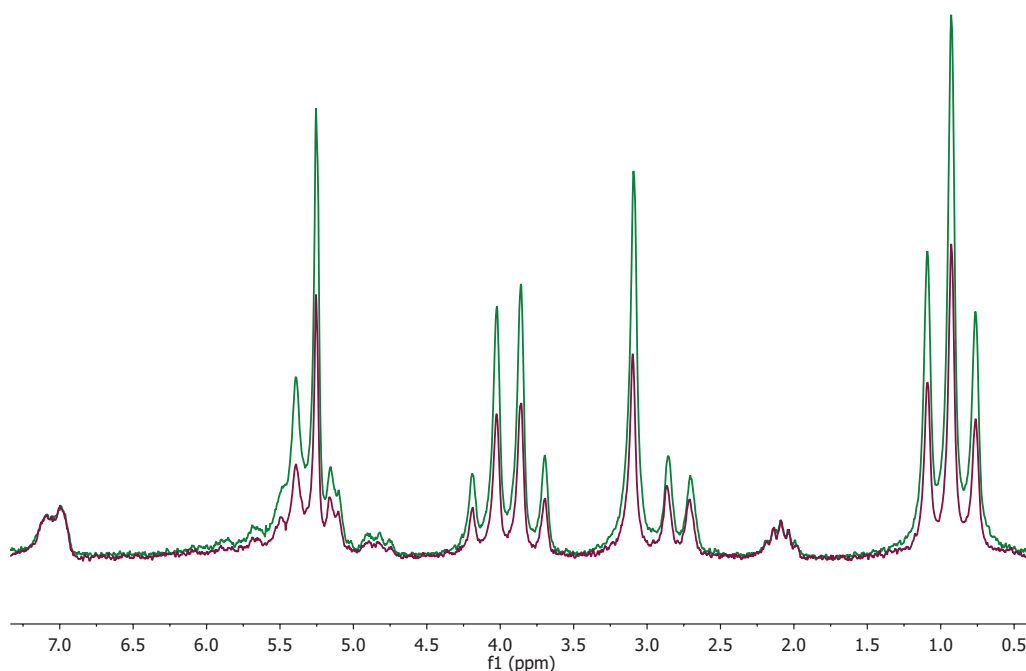


Abbildung 4.25.: Vergleich der jeweils 41ten Messung (nach ca. 10 Min.) der RCM-Reaktion am 42 MHz-Spektrometer bei einer DEDAM-Konzentration von 0.1 M (rot) und 0.2 M (grün) und einer Beladung von 3000 ppm (**19(H)**), mit exponentieller Apodisierung beider Spektren).

Durch diese Konzentrationserhöhung sollte die Auswertung erleichtert werden und die Fehler, die bei geringen Signal-Rausch-Werten auftreten, sollten sich verkleinern. Bei der Betrachtung der Umsatz-Zeitverläufe der 0.2 M DEDAM-Experimente im Vergleich zu geringer konzentrierten Proben ist somit ein leicht regelmäßigerer Verlauf erkennbar (Abbildung 4.26, die Datenpunkte wurden über klassische Integration erhalten).

Der Trend der Umsatz-Zeitverläufe bei unterschiedlicher Beladung entspricht den Erwartungen. Die Probe mit der höchsten Beladung zeigt erwartungsgemäß den schnellsten Umsatz. Die Umsatz-Zeitkurven bei höherer DEDAM-Konzentration weisen, wie erwartet, einen leicht anderen Verlauf als die bei $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ M}$ auf. Eine kinetische Aussage und Einordnung in die Daten des 600 MHz-Spektrometers lässt sich nach Überführung in die Geschwindigkeitskonstanten vornehmen (Siehe nächste Seiten).

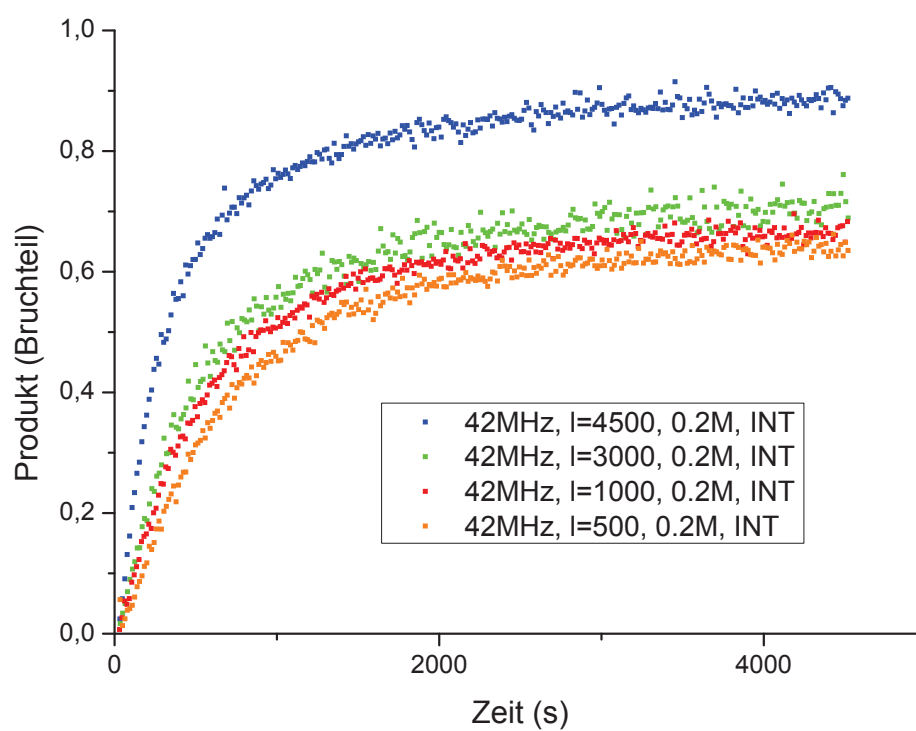


Abbildung 4.26.: Umsatz-Zeitverläufe für **19(H)**-katalysierte RCM-Reaktionen bei verschiedenen Beladungen gemessen am 42 MHz-Spektrometer bei einer DEDAM-Konzentration von 0.2 M.^a

^a Die hier angegebenen Produktanteile wurden über Integration erhalten.

Zur Extraktion der Geschwindigkeitskonstanten aus den NMR-Daten des Benchtop-NMR-Spektrometers wurden analog zu den in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Fits an Gleichung 4.8 die $(dF/dt)/(1-F)$ -Kurven genutzt. Um wiederum die Schwankung der 42 MHz-Messungen auszugleichen, wurde bei der Ableitung des Umsatzverlaufs sowohl für die über Integration, als auch für die über Signalintensität erhaltenen Werte eine Glättung der Daten vorgenommen. Dies war für die Hochfeld-NMR-Messungen nicht erforderlich und wurde nicht vollzogen. Der Einfluss der Glättungsparameter der *SAVITZKY-GOLAY-Smooth*-Funktion ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Bei dem Verlauf ohne *Smooth*-Funktion (rot) und mit *Smooth*-Funktion mit $PoW=5$ (blau) überwiegt das Schwanken der Datenpunkte. Hier scheint ein Fit nicht zielführend zu sein. Da durch eine Glättung mit einer *Smooth*-Funktion mit $PoW=20$ (orange) der Verlauf der Datenpunkte zu stark vereinfacht wird und das Durchlaufen des Maximums bei kurzen Zeiten nicht zu sehen ist, wird im Folgenden zur Extraktion der Geschwindigkeitskonstanten die geglätteten Ableitungen mit 10 Punkten (Abbildung 4.27 schwarz) für die entsprechenden 42 MHz-Messungen verwendet.

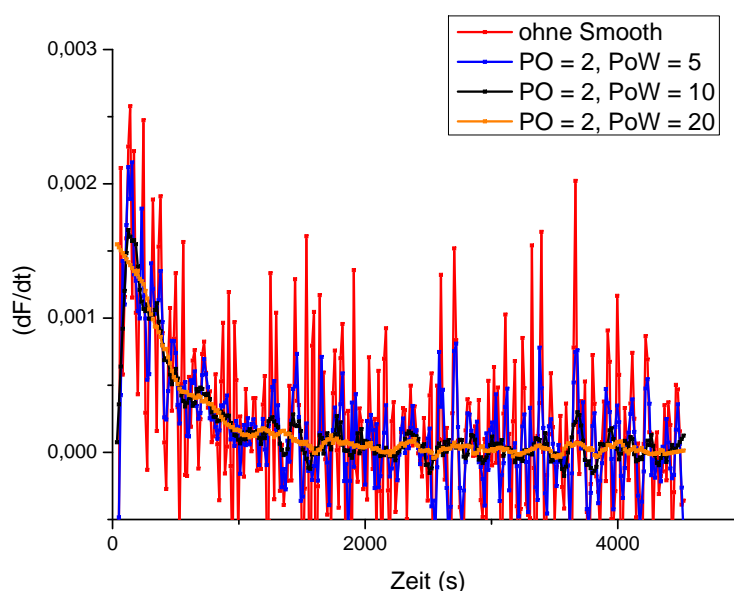


Abbildung 4.27.: Vergleich der verschiedenen Ableitungen (dF/dt) mit verschiedenen Glättungsparametern (rot: ohne Glättung, Die anderen Kurven wurden mit der *SAVITZKY-GOLAY-Smooth*-Funktion und einer Polynomordnung von 2 geglättet. Die Anzahl an Punkten (PoW , engl. *Points of Window*) wurde variiert. Blau: $PoW = 5$, schwarz: $PoW = 10$, orange: $PoW = 20$) am Beispiel der Messung cw005-kin34 (Die Werte wurden über die klassische Integration erhalten. 42 MHz, $l=3000$ ppm, $c(DEDAM) = 0.1$ M).

Abbildung 4.28 zeigt einen Beispiel-Fit an eine 42 MHz-Messung. Die Datenpunkte wurden über klassische Integration erhalten. Trotz geglätteter Ableitung weisen die Datenpunkte des 42 MHz-Spektrometers eine höhere Streuung als die Datenpunkte des Hochfeld-NMR-Spektrometers auf (Vergleiche Abbildung 4.12 und Anhang A.2.2). Allerdings ist die Anzahl der Datenpunkte bei geringen Zeiten für das 42 MHz-Spektrometer höher und somit sollte der erste Abschnitt des Fits besser bestimmt sein. Eine Betrachtung der Abweichungen der Datenpunkte vom Fit (Abbildung 4.28 grün) zeigt, dass es nur zu statistischen Abweichungen kommt. Bei kürzeren Zeiten fallen die Abweichungen vom Fit etwas geringer

aus, was aber auf die bei höheren Zeiten absolut kleineren Ableitungswerte zurückzuführen ist. Eine systematische Abweichung würde daraufhin deuten, dass die Messwerte nicht durch die Fitfunktion beschrieben werden könne. Dies ist hier anscheinend nicht der Fall.

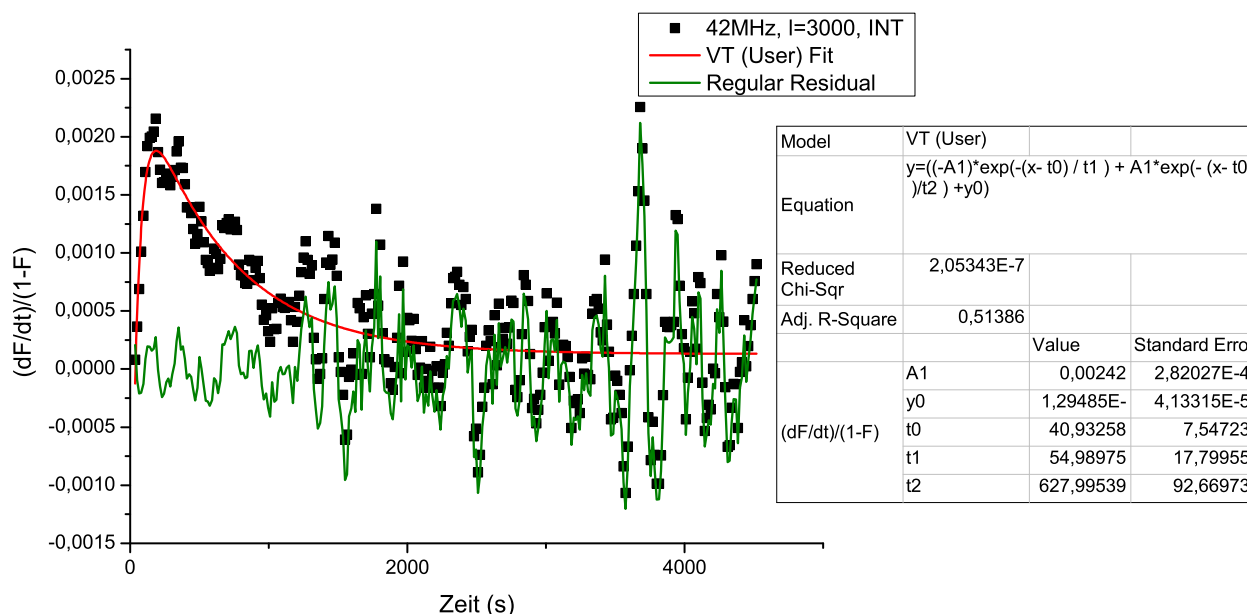
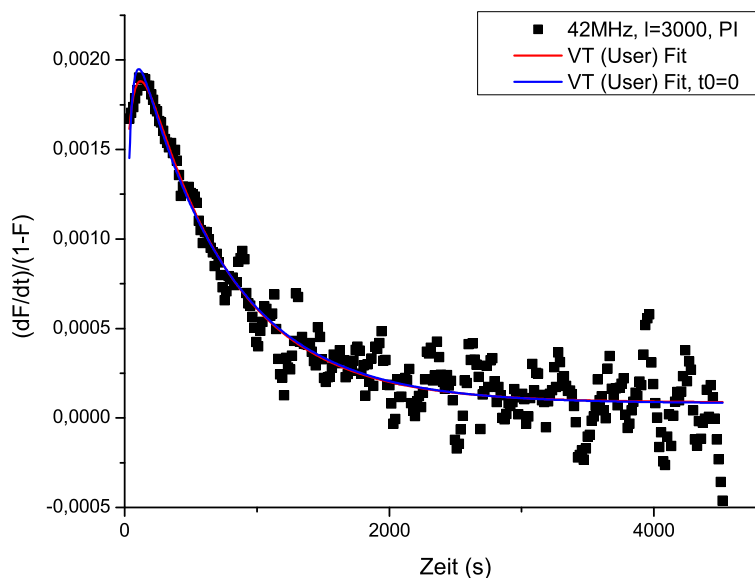


Abbildung 4.28.: Beispielfit an $(dF/dt)/(1-F)$ am Beispiel der Messung cw005-kin34 (Die Werte wurden über die klassische Integration erhalten. 42 MHz, $l=3000$ ppm, $c(\text{DEDAM}) = 0.1$ M, schwarz: geglättete experimentelle Datenpunkte, rot: Fit, grün: Abweichung der Datenpunkte vom Fit).

Neben der Extraktion der Geschwindigkeitskonstanten aus den durch Integration erhaltenen Datenpunkten (Abbildung 4.28) wurden auch die Produktanteile, die über Signalintensität erhalten wurden, betrachtet (Abbildung 4.29). Da durch einen Fit an Gleichung 4.8 für die Produktanteile, die über die Signalintensität gewonnen wurden, zunächst ein anderes, chemisch nicht erklärbares Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Präkatalysatorkonzentrationen erhalten wurde (Abbildung 4.29, rot), wurde für die weiteren Fits der Parameter t_0 auf 0 gesetzt (blau). Bei dem Parameter t_0 handelt es sich um einen Korrekturfaktor, der für eventuelle Messzeitfehler eingeführt wurde und bei den entsprechenden Fits Fehler in der exakt gleichen Größenordnung enthielt (Abbildung 4.29). Alle weiteren Fits für die Integrationswerte und die Signalintensitätswerte befinden sich auf der DVD im Anhang.

Ein Vergleich der aus den Messungen an verschiedenen NMR-Spektrometern und Auswertemethoden erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten (Siehe Tabelle 4.12) zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten, die über die Messungen des 42 MHz-Spektrometers erhalten wurden, sowohl für die klassische Integration als auch für die Signalintensitätsauswertung in den gleichen Größenordnungen liegen wie die Geschwindigkeitskonstanten, die über Messungen am 600 MHz-Spektrometer erhalten wurden.

Das Verhalten der Geschwindigkeiten k_{dec} und k_{act} in Bezug auf die Präkatalysatorkonzentration entspricht sowohl für die klassische Integration als auch für die Signalintensitätsauswertung dem Verhalten der Hochfeld-Messungen (Vergleiche Abbildung 4.14 und Abbildung 4.13 sowie Abbildung 4.30 bis Abbildung 4.33). Die Abbildungsskalen wurden hierbei so gewählt, dass sie sich gut mit den Abbildungen des Hochfeld-NMR-Spektrometers vergleichen lassen. k_{dec} zeigt - wie erwartet - eine lineare Abhängigkeit von der Präkatalysatorkonzentration. Wie für die Messungen am Hochfeld-NMR-Spektrometer nimmt bei steigender Präkatalysatorkonzentration die bimolekulare Deaktivierung zu. k_{act} hingegen zeigt keine



Model	VT (User)		
Equation	$y = ((-A1) \cdot \exp(-(x - t0) / t1) + A1 \cdot \exp(-(x - t0) / t2) + y0)$		
Reduced Chi-Sqr	2,05062E-8		
Adj. R-Square	0,91984		
(dF/dt)/(1-F)		Value	Standard Error
	A1	0,00255	2,2798E-4
	y0	8,65085E-5	1,35993E-5
	t0	-44,18569	35,71545
	t1	63,35948	23,38362
	t2	659,34622	34,42832

Model	VT (User)		
Equation	$y = ((-A1) \cdot \exp(-(x - t0) / t1) + A1 \cdot \exp(-(x - t0) / t2) + y0)$		
Reduced Chi-Sqr	2,0722E-8		
Adj. R-Square	0,919		
(dF/dt)/(1-F)		Value	Standard Error
	A1	0,00229	6,37617E-5
	y0	8,19721E-5	1,34909E-5
	t0	0	0
	t1	33,5953	4,1433
	t2	684,92642	29,13624

Abbildung 4.29.: Beispielfit an $(dF/dt)/(1-F)$ am Beispiel der Messung cw005-kin34 (Die Werte wurden über Signalintensitätsmessungen erhalten. 42 MHz, $l=3000$ ppm, $c(\text{DEDAM}) = 0.1$ M, schwarz: geglättete experimentelle Datenpunkte, rot: normaler Fit, blau: Fit mit $t_0 = 0$).

Abhängigkeit von der Präkatalysatorkonzentration und ist annähernd konstant in dem betrachteten Konzentrationsbereich.

Anders als die beiden anderen Geschwindigkeitskonstanten zeigt k_s bei der Auswertung über die Signalintensität eine Abhängigkeit von der Präkatalysatorkonzentration (Abbildung 4.34). Dies ist verwunderlich, da diese Abhängigkeit bedeuten würde, dass die Katalysegeschwindigkeit der Reaktion bei steigender Präkatalysatorkonzentration abnimmt. Da dieses Verhalten nicht in den 600 MHz-Untersuchungen gefunden werden konnte, könnte es auf einen durch die Auswerteart eingebrachten systematischen Fehler zurückzuführen sein oder tatsächlich vorliegen, aber bei den 600 MHz-Untersuchungen nicht sichtbar sein. Die durch Integration erhaltenen Geschwindigkeitskonstante k_s zeigt keine Abhängigkeit von der Präkatalysatorkonzentration (Abbildung 4.35).

Wie in vorangegangenen Abschnitten erwähnt, ist die Reproduzierbarkeit der Messungen durch eine starke Abhängigkeit der Messungen von der Maßlösung und der Probenhandhabung erschwert. Dies ist vor allem in der Abweichung der Messung 600 MHz* (gleiche Maßlösung wie 42 MHz-Messungen) von der anderen 600 MHz-Messung bei 3000 ppm sichtbar (Tabelle 4.12).

Die Geschwindigkeitskonstanten der höher konzentrierten Messungen sind im Anhang (Anhang A.2.2) aufgeführt und verhalten sich analog zu ihren niedriger konzentrierten Messungen.

Tabelle 4.12.: RCM-Geschwindigkeitskonstanten aus den Messungen mit dem 600 und 42 MHz-Spektrometer, sowie die Geschwindigkeitskonstanten, die über verschiedene Auswertemethoden erhalten wurden.

Messung	$c^0(\text{Pcat}) \text{ (mol/L)}$	$k_{\text{dec}} \cdot 10^3{}^a \text{ (1/s)}^b$	$k_{\text{act}} \cdot 10^3{}^a \text{ (1/s)}^b$	$k_S{}^a \text{ (L/(mol}\cdot\text{s))}^b$	$k_{\text{dec}} \cdot 10^3{}^a \text{ (1/s)}^c$	$k_{\text{act}} \cdot 10^3{}^a \text{ (1/s)}^c$	$k_S{}^a \text{ (L/(mol}\cdot\text{s))}^c$
600 MHz, 3000 ppm, 0.1 M ^d	0.0003	8.8±3.7	0.84±0.10	63±27			
600 MHz, 1000 ppm, 0.1 M ^d	0.0001	6.3±0.9	0.59±0.02	88±12			
600 MHz, 500 ppm, 0.1 M ^d	0.00005	4.9±0.4	0.62±0.02	91±8			
600 MHz ^{*e} , 3000 ppm, 0.1 M	0.0003	25.0±5.8	1.47±0.07	117±27			
42 MHz, 4500 ppm, 0.1 M ^f	0.00045	21.7±6.4	1.61±0.21	79±23	30.3±4.0	1.69±0.08	104±14
42 MHz, 3000 ppm, 0.1 M	0.0003	18.2±4.5	1.59±0.21	84±21	29.4±3.1	1.46±0.06	146±15
42 MHz, 1000 ppm, 0.1 M	0.0001	13.3±3.4	1.42±0.27	91±23	27.0±2.6	0.93±0.04	299±29
42 MHz, 500 ppm, 0.1 M	0.00005	6.6±1.5	1.25±0.26	68±15	19.2±2.3	0.77±0.05	327±39
42 MHz, 4500 ppm, 0.2 M ^f	0.0009	66.7±25.0	1.79±0.16	124±46	62.5±6.9	1.88±0.05	107±12
42 MHz, 3000 ppm, 0.2 M ^f	0.0006	35.7±12.5	1.39±0.13	64±22	76.9±14.4	2.15±0.05	181±34
42 MHz, 1000 ppm, 0.2 M	0.0002	13.3±4.2	1.42±0.12	63±20	66.7±4.2	1.31±0.02	318±20
42 MHz, 500 ppm, 0.2 M	0.0001	15.4±2.2	1.16±0.10	138±20	25.6±1.3	1.10±0.03	239±12

^a Der hier angegebene Fehler entstammt dem vom Fit angegebenen absoluten Fehler auf die Fitparameter.

^b Diese Werte wurden über die klassische Integration der Signale erhalten.

^c Diese Werte wurden über eine Bestimmung der Signalintensität erhalten.

^d Zur Bestimmung dieser Werte wurden die Messungen des Hochfeld-NMR-Spektrometers aus THIEL ET AL. [64] integriert und gefittet.

^e Für diese Messung wurde die gleiche Maßlösung wie für die 42 MHz-Spektrometer-Messungen genutzt, aber am Hochfeld-NMR-Spektrometer vermessen.

^f Zum Fitzen dieser Messreihe wurde der Punkt (0/0) händisch bei der Ableitung hinzugefügt.

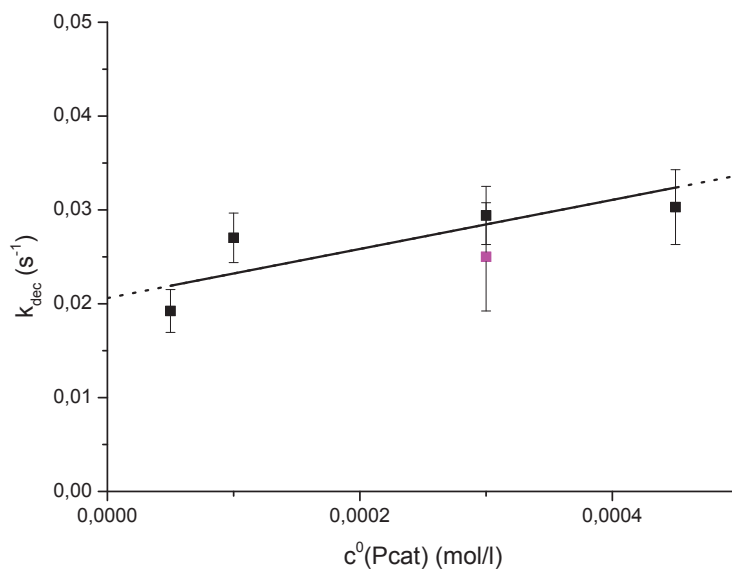


Abbildung 4.30.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{dec} als Funktion der Präkatalystkonzentration (Die Werte wurden über Signalintensitätsmessungen erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern. Pink: Messpunkt vom 600 MHz*-Spektrometer mit der gleichen Maßlösung.).

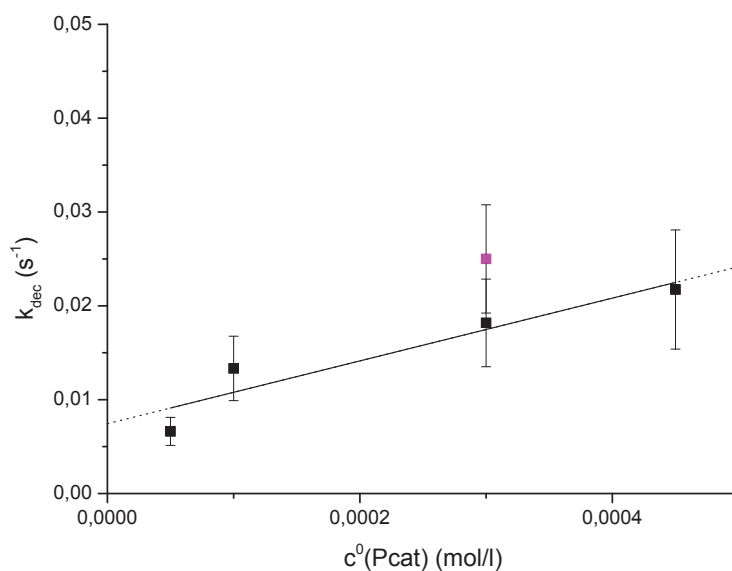


Abbildung 4.31.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{dec} als Funktion der Präkatalystkonzentration (Die Werte wurden über klassische Integration erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern. Pink: Messpunkt vom 600 MHz*-Spektrometer mit der gleichen Maßlösung.).

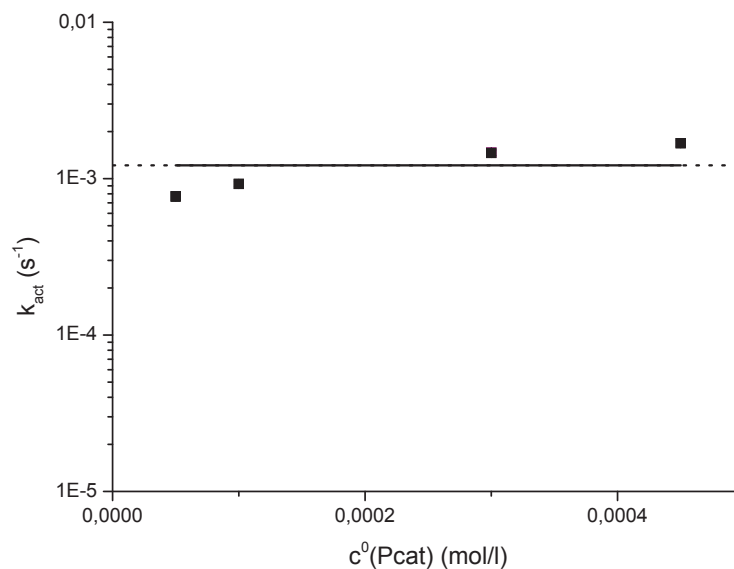


Abbildung 4.32.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{act} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über Signalintensitätsmessungen erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern. Er ist allerdings ebenso wie der pinke Datenpunkt verdeckt. Pink: Messpunkt vom 600 MHz*-Spektrometer mit der gleichen Maßlösung.).

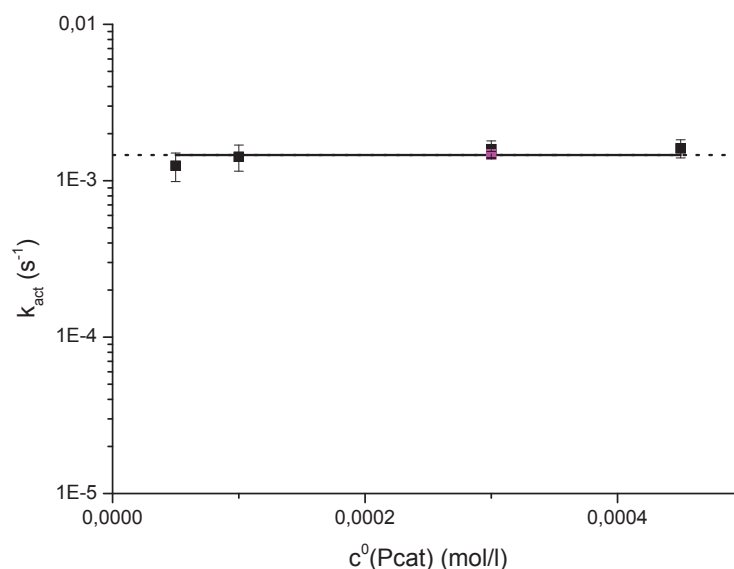


Abbildung 4.33.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{act} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über klassische Integration erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern. Pink: Messpunkt vom 600 MHz*-Spektrometer mit der gleichen Maßlösung.).

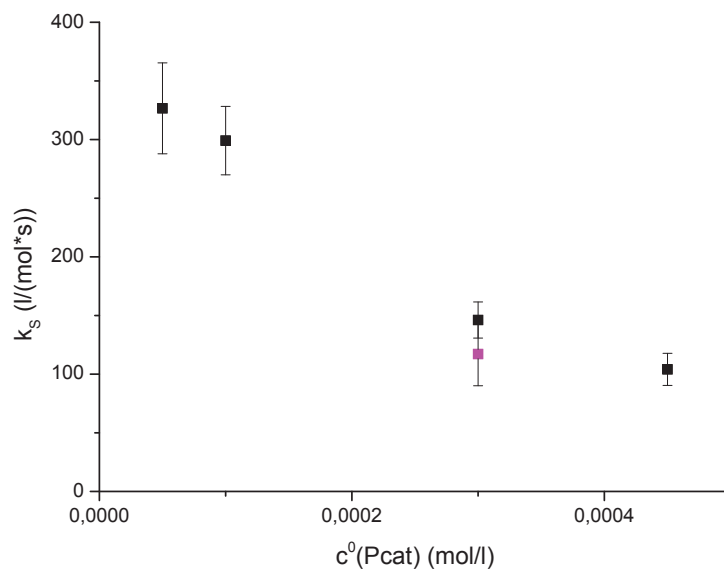


Abbildung 4.34.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_s als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über Signalintensitätsmessungen erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern. Pink: Messpunkt vom 600 MHz*-Spektrometer mit der gleichen Maßlösung.).

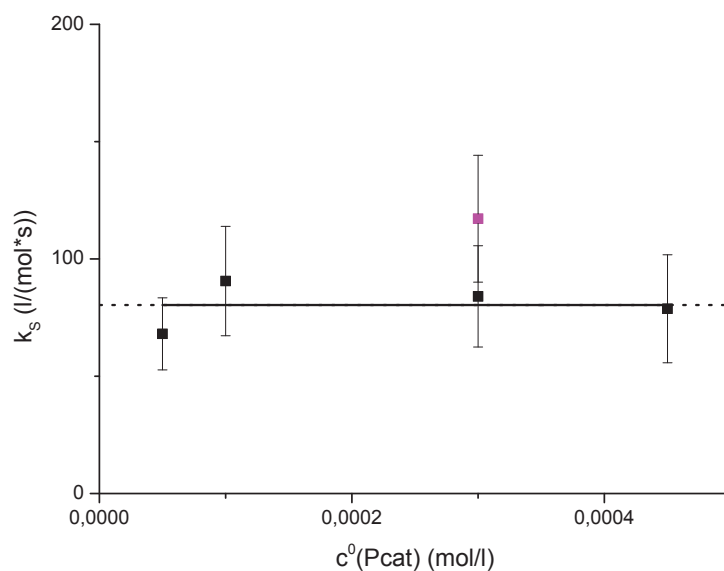


Abbildung 4.35.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_s als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über klassische Integration erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.1 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern. Pink: Messpunkt vom 600 MHz*-Spektrometer mit der gleichen Maßlösung.).

4.2.3 Diskussion und Zusammenfassung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, können RCM-Reaktionen von DEDAM und ähnlichen Substraten NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die erhaltenen Umsatz-Zeitverläufe erlauben eine parallele Betrachtung der drei Schlüsselschritte von RCM-Reaktionen (Aktivierung, Katalyse und Deaktivierung), ohne dass dabei der Katalysator direkt beobachtet werden muss.

Messungen, die an einem Hochfeld-NMR-Spektrometer durchgeführt wurden, geben Rückschlüsse über die zwei parallel verlaufenden Deaktivierungsschritte (uni- und bimolekular). Genauso kann durch sie das vermeintlich paradoxe Verhalten erklärt werden, dass verschiedene Präkatalysatoren, die die gleiche aktive Spezies bilden, unterschiedliche Endumsätze erzielen.

Durch die Verwendung eines 42 MHz-NMR-Spektrometers kann die Totzeit um den Faktor 3 verringert werden, wodurch mehr Datenpunkte bei kurzen Zeiten erhalten werden. Die Vergleichbarkeit der Messungen an verschiedenen Spektrometern ist gegeben, so dass diese Ergebnisse ebenfalls in die kinetische Betrachtung einbezogen werden können. Allerdings besitzen die Messungen am 42 MHz-NMR-Spektrometer im Vergleich zum 600 MHz-NMR-Spektrometer eine geringere Sensitivität. Die Signale weisen einen größeren Fehler auf, der sich auch in die Datenpunkte fortzieht. Diese Fehlerbehaftung liegt vor, egal ob die Datenpunkte über Integration, *Linefitting* oder Intensitätsmessungen erhalten wurden. Gerade bei geringerer Beladung verläuft die Reaktion am Anfang sehr langsam und es kommt zunächst nur zu einer geringen Produktbildung, wodurch die ersten Datenpunkte die größten Fehler aufweisen. Dies ist besonders ungünstig, da erhofft wurde, dass der Erhalt dieser ersten Datenpunkte den Vorteil der 42 MHz-Messungen ausmacht.

Ein Vergleich der am 42 MHz- und 600 MHz-Spektrometer erhaltenen Umsatzverläufe und Geschwindigkeitskonstanten zeigt, dass beide Messreihen sich in einer ähnlichen Größenordnung befinden und im Falle der integrierten Messungen gleichen Trends unterliegen. Während die Geschwindigkeitskonstanten k_{dec} und k_{act} , die über die Signalintensitätsmessungen erhalten wurden, den gleichen Abhängigkeiten wie die Geschwindigkeitskonstanten, die am 600 MHz-Spektrometer erhalten wurden, unterliegen, nimmt k_{S} mit steigender Präkatalysatorkonzentration ab. Leichte Abweichungen gerade der Umsatzverläufe, die sich auch auf die Geschwindigkeitskonstanten auswirken, lassen sich auf Konzentrations-, Temperatur- und Handhabungsunterschiede zwischen den Messungen zurückführen. Diese Tatsache verdeutlicht die Vielzahl an experimentellen Einflussmöglichkeiten auf die Ringschlußmetathese. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass auch die Auswertemethode großen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten haben kann. Durch unterschiedliche Auswertemethoden, d.h. durch leichte Änderungen der Produktanteile, konnte der Trend der Geschwindigkeitskonstanten verändert werden. Daher ist bei - aufgrund von geringer Sensitivität - fehlerbehafteten Signalen besondere Vorsicht bei der Auswertung geboten.

Durch die vollzogenen Messungen ist das Ziel, etwas über die RCM zu lernen und den für die eigene Reaktion geeigneten Katalysatoren zu finden, näher gerückt. Sind die Reaktionsbedingungen und die Reaktionszeit bekannt, so kann der entsprechende Katalysator ausgewählt werden. Schnell initiiierende Katalysatoren wie **19**(NO₂) führen bei geringeren Zeiten zu einem höheren Umsatz als langsam initiiierende Katalysatoren wie **19**(NEt₂). Wenn die Reaktionszeit keine Rolle spielt, führen die langsam initiiierenden Katalysatoren zu einem höheren maximalen Umsatz.

4.3 Kinetische Betrachtungen an 4-Phenylazomaleimid

Bei diesem Projekt handelt es sich um eine Kooperation mit Dipl.-Ing. (FH) Michael Korbus aus dem AK Meyer-Almes, der im Rahmen seiner Dissertation an der Herstellung mit Photoschaltern versehener Biomoleküle interessiert ist.

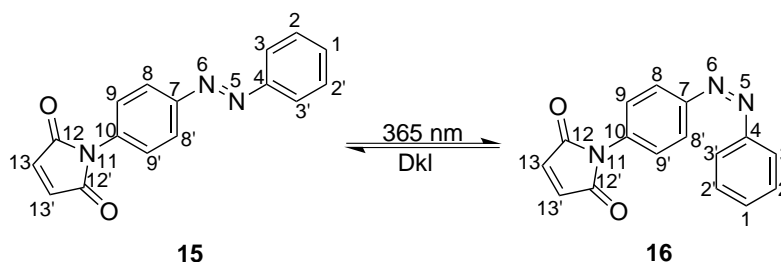
Die direkte Untersuchung von an Biomolekülen gebundenem 4-Phenylazomaleimid (4-PAM) ist NMR-spektroskopisch aufgrund geringer Konzentrationen und möglicherweise überlagernder Signale des Biomoleküls nicht möglich. Daher sollte das freie 4-PAM untersucht werden, wobei die dargestellten Ergebnisse unter anderem mit einem betreuten Forschungspraktikanten (Jonas Kind, OC-F2/3, SoSe2013) zusammen erhalten wurden.

Teile des folgenden Abschnitts sind bereits veröffentlicht:

B. Horstmann, M. Korbus, T. Friedmann, C. Wolff, C. Thiele, F.-J. Meyer-Almes, „Synthesis of azobenzenealkylmaleimide probes to photocontrol the enzyme activity of a bacterial histone deacetylase-like amidohydrolase“, *Bioorg. Chem.* **2014**, 57, 155–161, DOI 10.1016/j.bioorg.2014.10.004.

4.3.1 Reaktionsmonitoring von 4-Phenylazomaleimid

Durch Bestrahlung des bei Raumtemperatur vorliegenden *trans*-4-PAM **15** mit Licht verschiedener Wellenlänge kann das Gleichgewicht auf die Seite des *cis*-Isomers **16** verschoben werden (Schema 4.3). Aufgrund der geänderten räumlichen Struktur weisen beide Isomere unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf,^[93] so ist *trans*-4-PAM **15** in DMSO- d_6 sehr gut und besser als das *cis*-Isomer **16** löslich. Aufgrund der guten Löslichkeit des *trans*-4-PAM **15** wurden zunächst NMR-Spektren in reinem DMSO- d_6 zu Zuordnungszwecken aufgenommen.



Schema 4.3: Photochemische Reaktion des *trans*-4-PAM **15** zum *cis*-4-PAM **16** mit Nummerierung der Atome.

Tabelle 4.13 enthält die vorgenommene Zuordnung und Schema 4.3 die zugehörige Nummerierung. Hervorzuheben ist, dass eine eindeutige Zuordnung der aromatischen Positionen 8 und 9 weder bei *trans*- noch bei *cis*-4-PAM trotz 2D-NMR-Spektren möglich war und die hier angegebene Zuordnung nur aufgrund der Tendenzen der chemische Verschiebung vorgenommen wurde.

Eine Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge führt im Falle des 4-PAM-Systems zu einer Verschiebung des *trans*-*cis*-Gleichgewichtes. So liegt auch im unbestrahlten Zustand ein Gemisch der beiden 4-PAM-Spezies **15** und **16** vor. Wird davon ausgegangen, dass die Bildung des *cis*-4-PAMs **16** nur durch UV-Bestrahlung und die thermische Rückreaktion im Dunklen (Dkl) einer Kinetik 1. Ordnung folgt,

Tabelle 4.13.: Zuordnung und chem. Verschiebung von *trans*- und *cis*-4-PAM in DMSO–d₆.

¹ H chem. Verschiebung <i>trans</i> -4-PAM 15 (ppm)	¹³ C chem. Verschiebung <i>trans</i> -4-PAM 15 (ppm)	Nummerierung	¹ H chem. Verschiebung <i>cis</i> -4-PAM 16 (ppm)
7.63-7.59 (m) ^a	131.7	1	7.19
7.63-7.59 (m)	129.5	2	7.33
7.92	122.6	3	6.87
	151.9	4	
	150.5	7	
8.01	122.9	8 ^b	7.28
7.63-7.59 (m)	127.2	9 ^b	6.95
	134.2	10	
	169.6	12	
7.23	134.9	13	7.12

^a Das Multiplett bei 7.63-7.59 ppm besitzt ein Integral von ungefähr 5 und beinhaltet die Signale der Protonen an den Stellen 1, 2 und 9.

^b Eine eindeutige Zuordnung der Positionen 8 und 9 war nicht möglich, die hier angegebene Zuordnung beruht auf Überlegungen zur chem. Verschiebung.

so kann für die Reaktionsgleichung 4.13, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Formel 4.14 ausgedrückt werden.



$$v = -\frac{dc_{cis}}{dt} = k \cdot c_{cis} \quad (4.14)$$

Nach Ersetzen von $c_{cis} = \chi_{cis} \cdot c_{\text{Gesamteinwaage}}$, Integration und Umformen wird das für Reaktionen erster Ordnung übliche exponentielle Verhalten

$$\chi_{cis,t} = \chi_{cis,0} \cdot \exp(-k \cdot t) + \chi_{cis,t \rightarrow \infty} \quad (4.15)$$

erhalten. Wobei $\chi_{cis,t \rightarrow \infty}$ dem Gleichgewichtsanteil an *cis*-4-PAM **16** entspricht.

Wird eine Probe von 4-PAM in DMSO–d₆ mit Licht der Wellenlänge 365 nm für 25 min. bestrahlt und die Zusammensetzung an *trans*- bzw. *cis*-4-PAM per ¹H-NMR-Spektroskopie über mehrere Tage über Integration der Protonen an Position 3 (**15**: 7.97-7.882 ppm; **16**: 6.921-6.834 ppm, für die Messungen in Lösungsmittelgemischen wurden andere Protonen integriert.) bestimmt, wird der in Abbildung 4.36 gezeigte Verlauf erhalten. Direkt nach der Bestrahlung liegt das Gleichgewicht auf Seiten der metastabilen *cis*-Form **16** und nimmt dann annähernd exponentiell ab, bis nach ca. drei Wochen der thermische Gleich-

gewichtszustand erreicht wird. Dieser Befund deckt sich mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Azobenzolen in Benzol unter Laserbestrahlung.^[118] Die Halbwertszeit $\tau_{\frac{1}{2}}$ des *cis*-4-PAM **15**, die über Gleichung 4.16 aus der Geschwindigkeitskonstanten errechnet werden kann, beträgt in reinem DMSO- d_6 ungefähr 6 Tage (Exponentieller Fit $y = A + y_0 \cdot \exp(-k \cdot x)$), was den Literaturwerten ähnlicher Azobenzole entspricht.^[86,87,91]

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.16)$$

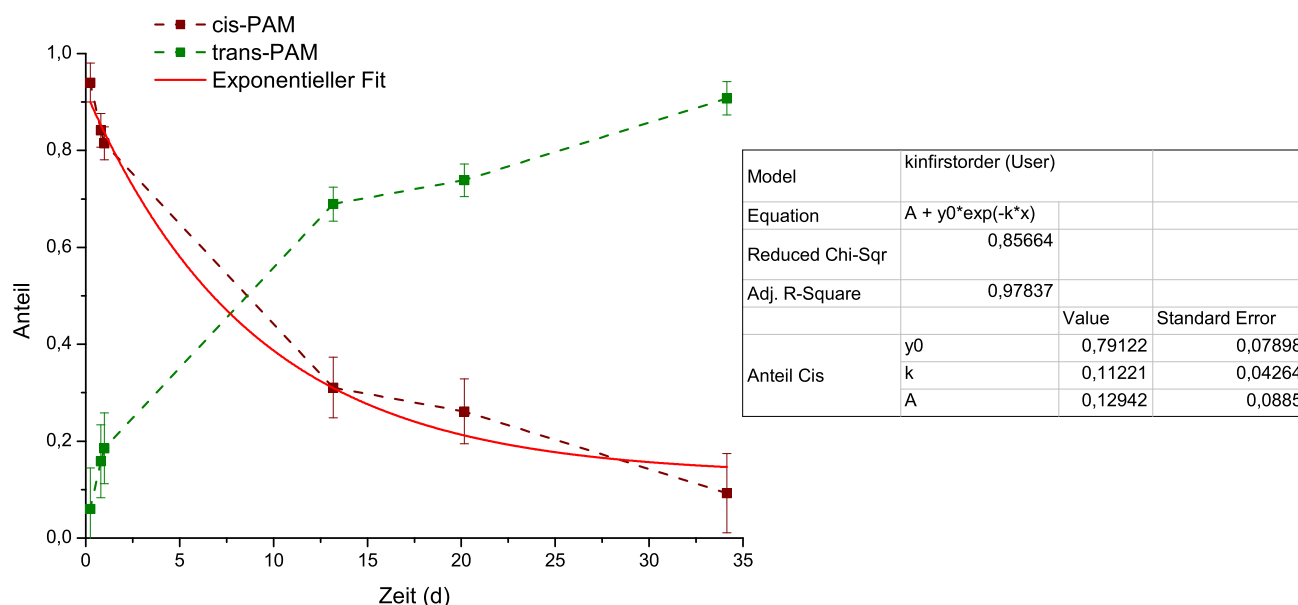


Abbildung 4.36.: Abnahme des *cis*-4-PAM **16** (rot) in reinem DMSO- d_6 (Anteilsbestimmung über die Protonen an Position 3).

Um die realen Bedingungen der Bestrahlung am Biomolekül nachzuempfinden, wird im Folgenden ein Gemisch aus D₂O/DMSO- d_6 als Lösungsmittel eingesetzt. Ein kompletter Austausch des Lösungsmittels zu D₂O konnte aufgrund der geringen Löslichkeit des 4-PAM und der dadurch für die NMR-Spektroskopie zu geringen Menge an Analyten nicht durchgeführt werden.

Ähnlich wie bei der Probe mit reinem DMSO- d_6 nimmt der Anteil an *cis*-4-PAM **16** direkt nach der Bestrahlung bei einer Probe in 90% DMSO- d_6 und 10% D₂O zunächst ab (Vergleiche Abbildung 4.37, Integration über die Signale der Positionen 13, da die Protonen an Position 3 der *trans*-Verbindung in der Nähe des Zersetzungsproduktes liegen). Nach ca. 10 Tagen werden neue Signale in den ¹H-NMR-Spektren sichtbar, die weder zum *trans*- noch zum *cis*-4-PAM gehören. Sie werden einem Hydrolyseprodukt zugeordnet (Abschnitt 4.3.2). Die Signale des Zersetzungsproduktes nehmen mit der Zeit weiter zu, während der Anteil an *trans*-4-PAM **15** ebenfalls ansteigt. Durch diese Nebenreaktion kann die Ausgangszusammensetzung von *trans* und *cis*-4-PAM vor der Bestrahlung nicht erreicht werden. Zur genaueren Charakterisierung des Zersetzungsproduktes sei auf Abschnitt 4.3.2 verwiesen.

Der Zusammensetzungsverlauf der verschiedenen PAM-Spezies verhält sich bei einem Lösungsmittelgemisch von 80% DMSO- d_6 und 20% D₂O ähnlich wie bei der Probe mit 90% DMSO- d_6 und 10% D₂O

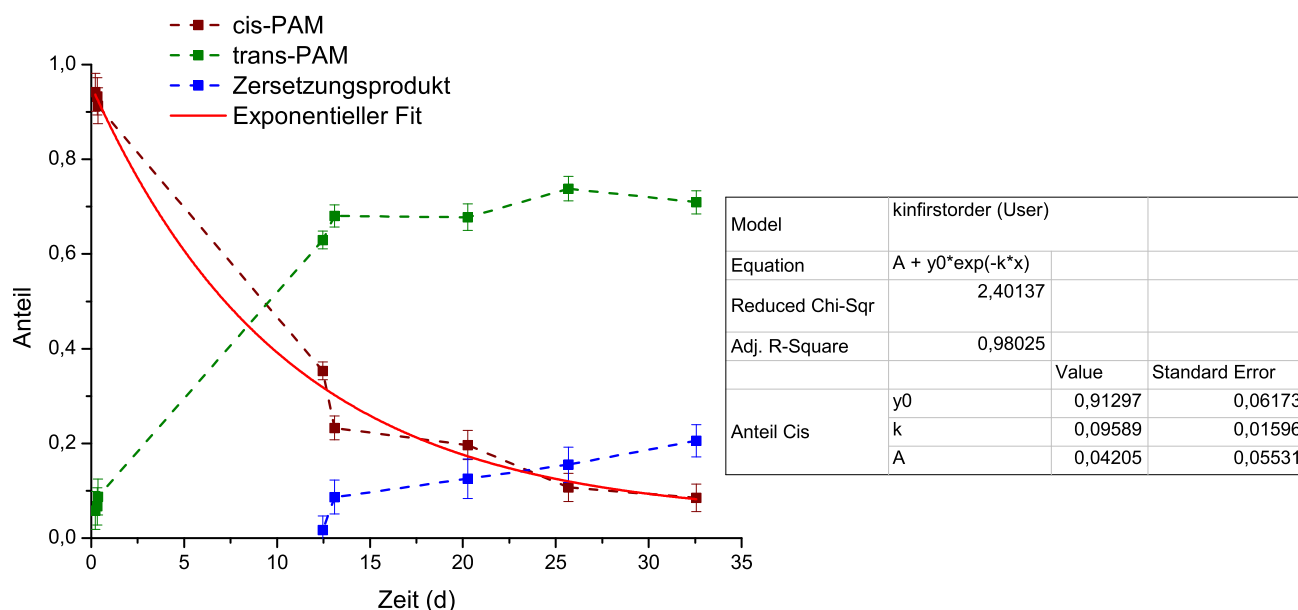


Abbildung 4.37.: Abnahme des *cis*-4-PAM **16** (rot) in 90% DMSO- d_6 und 10% D_2O .^a

^a Da durch die Bildung des Zersetzungsproduktes die Signale der Protonen an Position 3 leicht überlagert wurden, wurden zur Anteilsbestimmung des *cis*- und *trans*-4-PAMs die Maleimidprotonen an Position 13 integriert. Für das Zersetzungsprodukt wurde jeweils manuell entweder das Signal bei 6.22 ppm (ehemaliger Maleimidrest) oder das Signal bei 7.77 ppm (Aromat) zur Anteilsbestimmung verwendet.

(Abbildung 4.38). Allerdings nimmt der Anteil an *cis*-4-PAM **16** schneller ab und der Anteil an Zersetzungsprodukt schneller zu, dies könnte durch die höhere Konzentration von Wasser in der Probe ausgelöst werden. Desweiteren durchläuft der Anteil an *trans*-4-PAM **15** ein Maximum und nimmt anschließend wieder ab.

Der in Abbildung 4.37 und Abbildung 4.38 durchgeführte exponentielle Fit an die Abnahme des *cis*-4-PAMs **16** scheint vom Verlauf her passend. Er ist aber nur gerechtfertigt, wenn die Bildung des Zersetzungsproduktes keinen Einfluss auf die Rückreaktion des *cis*-4-PAM **16** hat. Daher wurde die Bildung des Zersetzungsproduktes näher untersucht (Abschnitt 4.3.2).

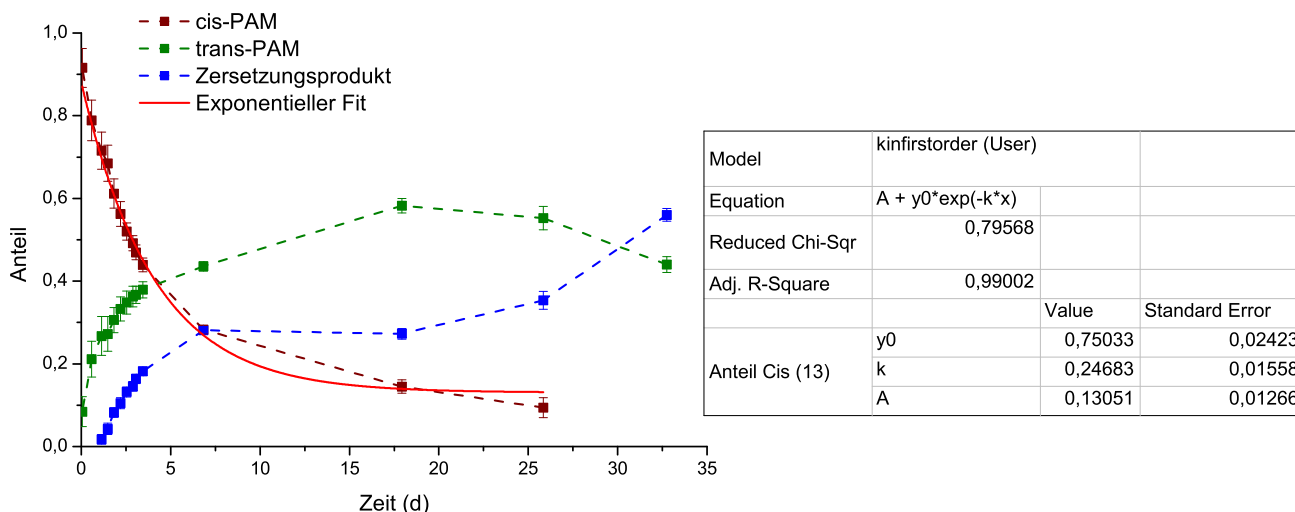


Abbildung 4.38.: Abnahme des *cis*-4-PAM **16** (rot) in 80% DMSO- d_6 und 20% D_2O .^a

^a Da durch die Bildung des Zersetzungsproduktes die Signale der Protonen an Position 3 leicht überlagert wurden, wurden zur Anteilsbestimmung des *cis*- und *trans*-4-PAMs die Maleimidprotonen an Position 13 integriert. Für das Zersetzungsprodukt wurde jeweils manuell entweder das Signal bei 6.22 ppm (ehemaliger Maleimidrest) oder das Signal bei 7.77 ppm (Aromat) zur Anteilsbestimmung verwendet.

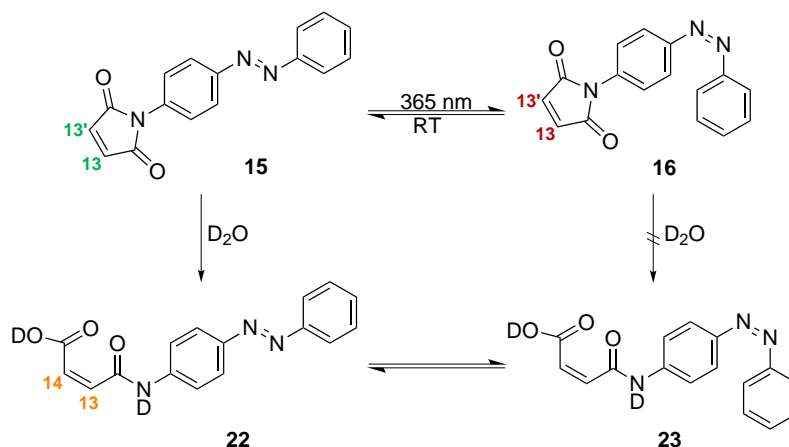
4.3.2 Genauere Betrachtung der Zersetzungsprodukte bei Anwesenheit von Wasser

Um den Ursprung des Zersetzungsproduktes und dessen Einfluss auf die Anteilsabnahme des *cis*-4-PAMs **16** zu identifizieren, wurde neben den bestrahlten Proben auch unbestrahlten Proben mit unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen untersucht.

Die drei Vergleichsproben von *trans*-4-PAM **15** ohne Bestrahlung zeigen die gleiche Zunahme an Zersetzungsprodukt wie die bestrahlten Proben, so dass eine photoinduzierte Nebenreaktion ausgeschlossen werden kann. Während die Probe in reinem DMSO- d_6 erst nach zwei Wochen Signale des Zersetzungsproduktes zeigt, ist für die D_2O -haltigen Proben eine Signalzunahme schon nach wenigen Tagen bzw. einem Tag sichtbar. Somit ist die literaturbekannte Hydrolyse von zyklischen Imiden wahrscheinlich.^[158–160] Die Hydrolysereaktion in der „reinen“, aber hygroskopischen DMSO- d_6 -Probe erfolgt durch das während der Belichtung/der Exposition auf dem Uhrglas aufgenommene Wasser aus der Umgebung (Schema 4.4, links).

Die durch die Hydrolyse (Schema 4.4) neu auftretenden Protonen-Signale stammen unter anderem von den ehemaligen Maleimidprotonen. Vor der Hydrolyse sind die Maleimidprotonen 13 und 13' chemisch-äquivalent und zeigen ein Signale je für *trans*- und *cis*-4-PAM (Abbildung 4.39 und Abbildung 4.40). Im Hydrolyseprodukt sind sie unterscheidbar (13 und 14) und sind als zwei getrennte Dublett-Signale sowohl in den bestrahlten als auch den unbestrahlten Proben identifizierbar (Abbildung 4.39 und Abbildung 4.40).

Ähnlich wie bei 4-PAM lassen sich auch für das Hydrolyseprodukt bei den Proben ohne Bestrahlung (nach einiger Zeit und höherer Konzentration) zwei Signalsätze erkennen, die auf ein *trans/cis*-Gleichgewicht des Hydrolyseproduktes schließen lassen (Abbildung 4.40, Schema 4.4 unten). Eine Verifizierung dieser Aussage und eine genauere Zuordnung bei welchem der Signale es sich um das *trans*-Hydrolyseprodukt **22** handelt, ist aufgrund der geringen Konzentration nicht möglich. Die Proben enthalten zu wenig der jeweiligen Spezies des Hydrolyseproduktes, um sie in durchgeführten HMBC-



Schema 4.4: Gleichgewichtsreaktion und vermutete Hydrolysereaktionen des *trans*- und *cis*-4-PAM mit Nummerierung der zur Integration verwendeten Atome (Eine genaue Zuordnung der Protonen 13/14 kann aus den erhaltenen Spektren nicht gezogen werden. Beide Protonen sollten getrennte Signale im Protonen-NMR-Spektrum erzeugen, was in Abbildung 4.40 durch das Signal bei 5.85 ppm bestätigt wird).

bzw. HSQC-Spektren Signale eindeutig zu erkennen (Die 2D-NMR-Spektren sind auf der DVD im Anhang enthalten). Allerdings lässt sich vermuten, dass es sich bei der populierteren Spezies um das *trans*-Hydrolyseprodukt **22** handelt, da das mit $\approx 80\%$ vorliegende *trans*-4-PAM **15** vermehrt hydrolysieren sollte. Ebenso nimmt der Anteil an Hydrolyseprodukt bei den bestrahlten Proben erst zu, sobald eine kritische Menge an *trans*-4-PAM **15** gebildet wurde. Die Bildung des Hydrolyseproduktes über die *cis*-4-PAM-Form verläuft somit entweder sehr langsam oder tritt nicht auf (Schema 4.4 rechts, impliziert durch den durchgestrichenen Pfeil), wodurch sich auch der exponentielle Verlauf des *cis*-4-PAMs nicht merklich ändert (Abbildung 4.37 und Abbildung 4.38).

Für die unbestrahlten Proben bleibt das Verhältnis der *trans*- zu *cis*-Form des 4-PAM im Rahmen des Fehlers im Laufe der Zeit gleich (≈ 0.8 *trans*-4-PAM **15** zu 0.2 *cis*-4-PAM **16**), während das Gleichgewicht für die Zersetzungsprodukte bei 0.7 zu 0.3 liegt. An dieser Stelle sei allerdings auf die große Ungenauigkeit der ausgewerteten Signale hingewiesen, die durch das niedrige Signal-Rausch-Verhältnis entsteht.

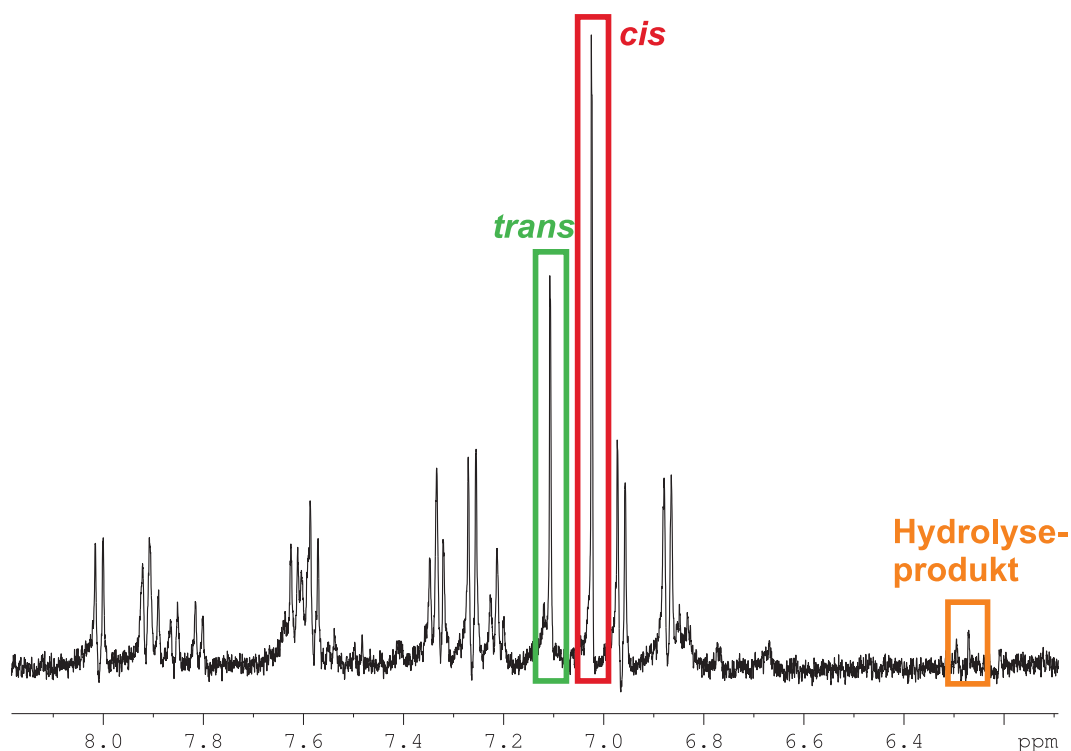


Abbildung 4.39.: Protonensignale von *trans*- (grün) und *cis*-4-PAM (rot), sowie dem Hydrolyseprodukt (gelb) in 80% DMSO- d_6 und 20% D $_2$ O nach Bestrahlung und 2 Tagen im Dunklen (Die Zuordnung der Protonen zu den Signalen ist aus Schema 4.4 ersichtlich, Spektrum cw-jk-003 111).

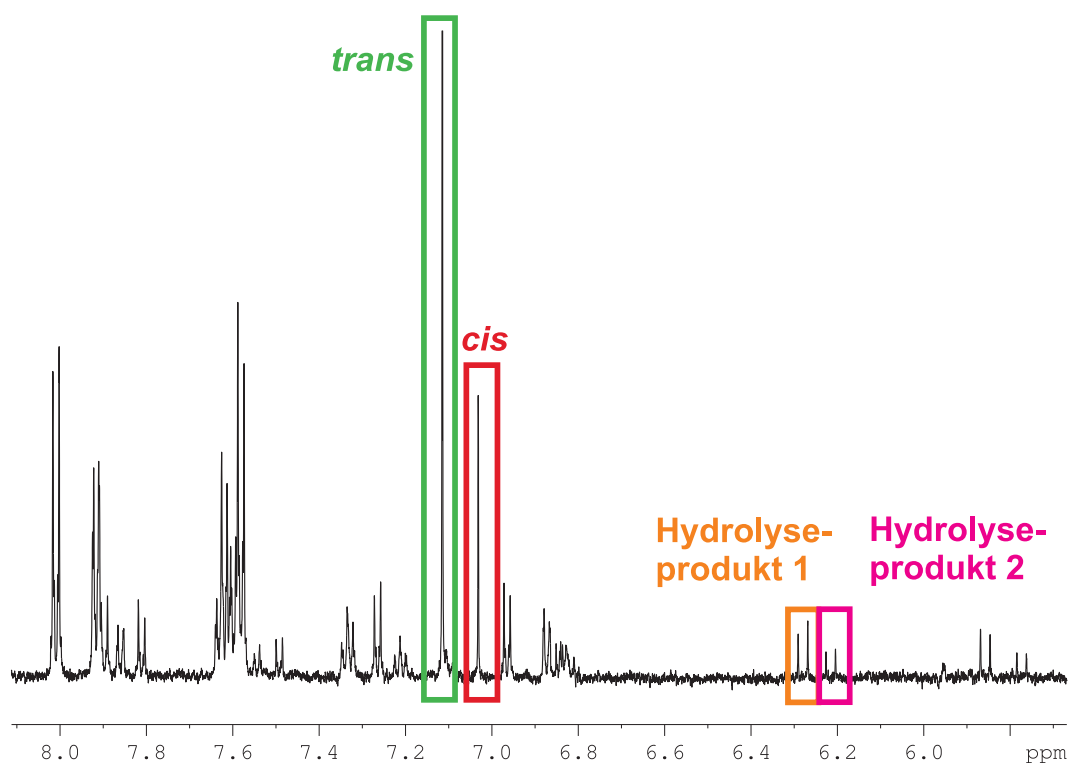
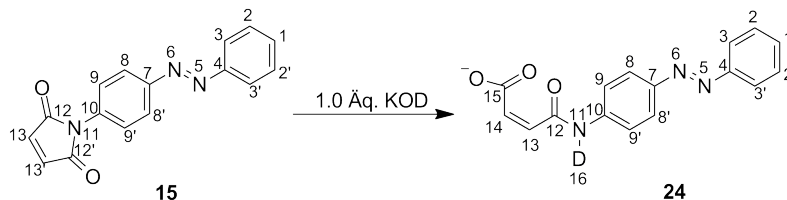


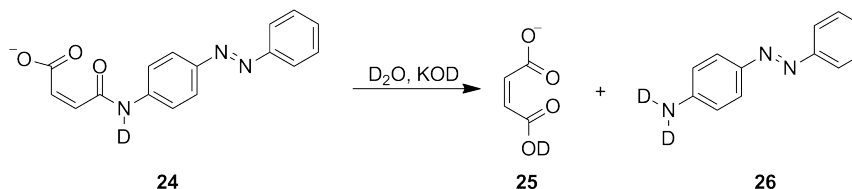
Abbildung 4.40.: Protonensignale von *trans*- (grün) und *cis*-4-PAM (rot), sowie den Hydrolyseprodukten 1 (**22**, gelb) und 2 (**23**, pink) in 80% DMSO- d_6 und 20% D $_2$ O ohne Bestrahlung und mehreren Wochen im Dunklen (Die Zuordnung der Protonen zu den Signalen ist aus Schema 4.4 ersichtlich, bei dem pink markierten Signal sollte es sich ebenfalls um die Protonen der vorherigen Maleimid-Gruppe des zweiten Hydrolyseproduktes **23** handeln, Spektrum cw-jk-003 1001).

Da die Hydrolyse im Basischen schneller ablaufen sollte, wurde zur weiteren Verifizierung eine Probe in DMSO- d_6 /D $_2$ O mit 1 Äq. KOD versetzt. In wenigen Minuten entsteht aus dem *trans*-4-PAM **15** das Carboxylat **24**, dessen Kopplungskonstante für die olefinischen Protonen, entgegen der Literatur, in deprotonierter Form kleiner ist als in der protonierten Form (Schema 4.5).^[161]



Schema 4.5: Zersetzungsreaktion des *trans*-4-PAM **15** zum *trans*-Carboxylat **24**.

Nach einer Woche lassen sich erneut neue Signale im ^1H -NMR-Spektrum erkennen, die von der Folgereaktion - der vollständigen Hydrolyse - des Carboxylats **24** zur Maleinsäure **25** und dem Amin **26** stammen (Schema 4.6).



Schema 4.6: Folgereaktion des *trans*-Carboxylat **24** zur Maleinsäure **25** und Amin **26**.

Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale des Carboxylats **24** entsprechen nur bedingt denen der Zersetzungsprodukte. So liegen die Signale beider Protonen 13 und 14 für das Carboxylat **24** unter 5.9 ppm (Spektren siehe CD im Anhang). Diese Änderung der chemischen Verschiebung ist vermutlich auf die Ladung und die durch KOD veränderte chemische Umgebung im Lösungsmittel zurückzuführen. Dennoch bekräftigen die Experimente mit KOD die These der Hydrolyse als Zersetzungsreaktion.

Die beobachtete Hydrolyse des Maleimids wird daher auch bei der Kupplungsreaktion des 4-PAM an ein Biomolekül in reinen Wasser oder sogar in leicht basischen Medium auftreten. Ihr Einfluss als Nebenreaktion wird eventuell sogar noch steigen. In den meisten Papern über diese Kupplungsreaktion wird auf diese Problematik nicht oder nur unzureichend eingegangen.^[79,89,90]

Auch eine Aufbewahrung oder Bestrahlung dieser 4-PAM-substituierten Biomoleküle in wässrigem Medium könnte die Hydrolyse begünstigen, so dass es eventuell auch zu einer Ablösung vorher gebundener Azobenzoleinheiten kommen könnte, wodurch wiederum der gewünschten Effekt, der durch die photoschaltbare Konformationsänderung des Azobenzols auf das Biomolekül übertragen werden soll, abgeschwächt wird. Diese Hydrolyse konnte bei den von Michael Korbus durchgeführten Experimenten am Biomolekül auch nach 3 Tagen nicht beobachtet werden.^[162]

Zum Kuppeln des 4-PAMs wird die Probe zunächst in DMSO gelöst und dann durch Bestrahlen in die *cis*-Form **16** überführt, da hierdurch die anschließende Überführung des 4-PAMs in die wässrige Lösung des Biomoleküls ermöglicht wird (*trans*-PAM **15** ist schwer löslich in Wasser). Hierdurch wird das Problem der wässrigen Zersetzung zum Teil umgangen, da *cis*-PAM **16** hydrolysestabiler als die *trans*-Form **15** ist (siehe die letzten Absätze).

Neben dem Verhalten des 4-PAMs in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen sollte auch das Verhalten des 4-PAMs bei Bestrahlung mit unterschiedlicher Wellenlänge untersucht werden, um hier eventuelle unterschiedliche Schaltungsmöglichkeiten zu identifizieren. Die Besprechung der Ergebnisse erfolgt im nächsten Abschnitt.

4.3.3 Zusammensetzung unterschiedlich bestrahlter 4-PAM-Proben

Um das unterschiedliche Verhalten des 4-PAM-System bei Bestrahlung zu quantifizieren, wurden zweimal drei Proben mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt und die Zusammensetzung der Probe von *trans*- und *cis*-4-PAM ermittelt. Ebenso wurde der Fehler der verschiedenen NMR-Experimente betrachtet, da neben standardmäßigen ^1H -NMR-Experimenten auch ^1H -NMR-Experimente mit Wasserunterdrückung (*excitation sculpting*) durchgeführt wurden. Eine Wasserunterdrückung (WU) war unter anderem notwendig, da durch die langen Bestrahlungszeiten (25 bis 60 Min.) auf einem Uhrglas eine gewisse Menge Wasser im hygroskopischen Lösungsmittel angereichert wurde.

Tabelle 4.14 gibt den Anteil an *cis*-4-PAM **16** sowie die für die jeweiligen Experimente gewählten Parameter an. Der Einfluss der NMR-Experimente-Art ist ebenso wie der Einfluss der Zeit nach dem Bestrahlen nur geringfügig und befindet sich im Bereich des geschätzten Fehlers von 1%. Größere Auswirkungen hat die Bestrahlungszeit als solches. Während der *cis*-4-PAM-Anteil nach einer Bestrahlung von 25 min. bei einer Wellenlänge von 365 nm nur knapp 54% beträgt, liegt er bei einer Bestrahlungszeit von 60 Min. bei knapp 89%. Dies weist daraufhin, dass nach einer Bestrahlungszeit von 25 Min. bei 365 nm noch nicht der photo-stationäre Zustand (PSS) der Probe erreicht ist. Anders verhält es sich bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 465 nm, hier wird jeweils ein *cis*-4-PAM-Anteil von ca. 25% für beide Bestrahlungszeiten angereichert.

Wie erwartet, unterscheidet sich der Anteil an *cis*-4-PAM-Anteil **16** für die Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge, hier werden unterschiedliche PSS-Zusammensetzungen erreicht.

Auch die Konzentration der Proben hat einen Einfluss auf die anregbare Menge an *cis*-4-PAM **16**. Während der Anteil an *cis*-4-PAM **16** in DMSO- d_6 bei einer Bestrahlungsdauer von 25 min. bei einer Konzentration von 5 mM 4-PAM 54% beträgt, liegt er bei einer Konzentration von 0.1 mM höher (95%, Abschnitt 4.3.1). Eine quenchende Wirkung einer photochemisch zu konzentrierten Probe ist hier nicht auszuschließen.

Tabelle 4.14.: Zusammensetzungsvergleich von unterschiedlich bestrahlten 4-PAM-Proben

Experimentnr. ^a	Wellenlänge (nm)	Bestrahlungszeit (Min.)	Zeit zw. Bestrahlung und Messung (s)	Messart ^b	Anteil <i>cis</i> -4-PAM 16 (%)
cw004-4 ^c 4				¹ H	< 1
cw004-4 ^c 5				¹ H	< 1
cw004-5 ^d 10				¹ H + WU	1
cw004-4 7	465	25	877.5	¹ H	25
cw004-4 8	465	25	1732.5	¹ H	25
cw004-4 9	465	25	2003.5	¹ H	25
cw004-4 11	465	25	2018.5	¹ H + WU	24
cw004-5 5	465	60	1291	¹ H	26
cw004-5 15	465	60	1016	¹ H + WU	25
cw004-5 16	465	60	6899	¹ H + WU	25
cw004-4 13	365	25	936.5	¹ H	54
cw004-4 14	365	25	1268.5	¹ H	54
cw004-4 15	365	25	1539.5	¹ H	54
cw004-4 17	365	25	2038.5	¹ H + WU	53
cw004-5 3	365	60	1494	¹ H	89
cw004-5 12	365	60	1219	¹ H + WU	89
cw004-5 13	365	60	4342	¹ H + WU	88

^a Sowohl cw004-4 als auch cw004-5 besitzen eine Konzentration von 5 mM 4-PAM in DMSO–d₆.

^b NS = 8 außer bei cw004-5 10 (NS = 1), D1 = 30 s, 300 K.

^c Diese Probe wurde 25 Min. lang mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt und anschließend für mehrere Stunden erhitzt, sodass sie völlig relaxiert ist und den Grundzustand ohne Bestrahlung repräsentiert.

^d Diese Probe wurde ohne vorausgegangene Bestrahlung gemessen.

4.3.4 Diskussion und Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass das 4-PAM-System **15/16** gut geeignet für kinetische Untersuchungen per NMR-Spektroskopie ist. Neben der Zuordnung und Reaktion in reinem DMSO- d_6 wurde für weitere Untersuchungen das Lösungsmittel hin zu einem Gemisch aus DMSO- d_6 und D_2O gewechselt. Hierbei wurde schon bei geringen Mengen Wasser (90% DMSO- d_6 und 10% D_2O) für das 4-PAM innerhalb weniger Tage das Einsetzen einer Hydrolysereaktion beobachtet, deren Kinetik nicht vernachlässigt werden darf. Durch die spezielle Handhabung des 4-PAMs bei der Kupplung mit dem Biomolekül wird dieses Problem zum Teil zwar umgangen,^[162] aber ihr Einfluss sollte nicht unterschätzt werden.^[79,89,90]

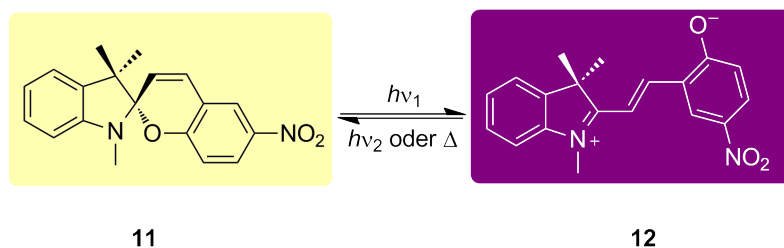
Neben der Beobachtung der Hydrolysereaktion wurde auch die Kinetik der Rückreaktion von *cis*-4-PAM **16** zu *trans*-4-PAM **15** nach Bestrahlung mit UV-Licht betrachtet. Trotz Hydrolysenebenreaktion verläuft die Abnahme an *cis*-4-PAM **16** exponentiell, wodurch die Betrachtung der Reaktion als Reaktion erster Ordnung gerechtfertigt erscheint und ein Reaktionsschema wie in Schema 4.4 möglich ist.

Bei der Untersuchung von Proben unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge werden mehrere Dinge beobachtet. Während für die Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm der Anteil von *cis*-4-PAM **16** von der Bestrahlungszeit abhängig ist, ist dies für die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 465 nm im Bestrahlungszeitrahmen von 25 bis 60 Minuten nicht der Fall. Außerdem wurde auch eine Abhängigkeit des *cis*-4-PAM-Anteils von der Konzentration der Probe deutlich. Diese quenchende Wirkung hochkonzentrierter Proben ist ein weiteres Problem, was auch im Realfall auftreten könnte. So könnte es auch in einer Lösung des Biomoleküls zu solcher Lichtundurchlässigkeit kommen und der Anteil an maximal erhaltenen *cis*-4-PAM **16** kann herabgesetzt werden. Genauso ist es möglich, dass sich ein Teil der 4-PAM-Einheiten in einer Tasche oder Schlaufe des Biomoleküls befindet und dadurch zusätzlich noch abgeschirmt wird.

Nichts desto trotz ist es möglich Azobenzole in Biomoleküle einzubauen und dadurch deren Eigenschaften zu verändern.^[79,88] Die Reaktivität eines HDAH-Enzyms mit kovalent gebunden photoschaltbaren Maleimid-Einheiten konnte ebenfalls beeinflusst werden.^[121] Je nach Alkylkettenlänge und Konfiguration der Azobenzoleinheit konnte die Enzymaktivität mal durch die *cis*-Form **16** mal durch die *trans*-Form **15** gesteigert werden. Eine optimale Struktur des Photoschalters für das jeweilige Enzym bzw. die Aktivitätserhöhung des Enzyms lässt sich allerdings nicht vorhersagen.

4.4 Kinetische Betrachtungen am Spiropyran/Merocyanin-System

Die Isomere Spiropyran und Merocyanin gehören zu einer weit verbreiteten und gut untersuchten Spezies photochromer Substanzen (Schema 4.7).^[81,82,99] Da sie durch Lichteinstrahlung Isomere bilden, die unterschiedliche physikalischen Eigenschaften besitzen, werden sie unter anderem als photoschaltbare Gruppe in Copolymeren eingesetzt, um schaltbare Polymere zu generieren.^[100]



Schema 4.7: UV-Lichtinduzierte Umwandlung von einem Spiropyran **11** in die farbige Merocyaninform **12** nach BOUAS-LAURENT ET AL..^[81]

Obwohl die Farbänderung der von Dr. Helge Schenderlein im AK Biesalski hergestellten Polymer- und Spiropyran-Proben gut per UV/VIS-Spektroskopie beobachtbar waren, konnte eine Quantifizierung allein auf den UV/VIS-Spektren aufbauend nicht getroffen werden. Daher wurde mit der NMR-Spektroskopie eine Methode herangezogen, die prinzipiell besser für die Quantifizierung geeignet sein sollte. Bevor die Copolymere studiert werden sollten, wurde in einer Kooperation zunächst das Spiropyran **SP 17** (siehe Abbildung 4.41) als Beispielsubstanz untersucht.^[108]

4.4.1 Zuordnung Spiropyran und GGW-Messungen

Vor der Quantifizierung des Spiropyran/Merocyanin-Verhältnisses in DMSO wurden zunächst die ¹H-NMR-Signale den Protonen des Spiropyrans in DMSO-d₆ zugeordnet (Vergleiche Abbildung 4.41, der vollständige Spektrensatz mit 2D-NMR-Experimenten und Zuordnungstabelle ist auf der DVD im Anhang zu finden). Eine Zuordnung der jeweiligen diastereotopen Protonen an den Positionen 2 und 3 konnte nicht getroffen werden.

Schon beim Ansetzen der Spiropyran-Probenlösungen für die NMR-Messungen fällt durch einen Farbwechsel von gelblich-grün zu dunkellila die Bildung vom Merocyanin-Isomer **MC 18** auf. Auch beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren sind schwache Signale des Merocyanins sichtbar, somit liegt bereits ohne Bestrahlung im Gleichgewicht eine gewisse Menge Merocyanin **MC 18** vor.

Eine Quantifizierung des Spiropyran/Merocyanin-Verhältnisses im unbestrahlten Grundzustand bei verschiedenen Konzentrationen ermöglicht die Berechnung des Extinktionskoeffizienten des Merocyanins **MC 18** und damit eine Quantifizierung der von Dr. Helge Schenderlein während seiner Promotion durchgeführten UV/VIS-Messungen.^[83,99,108] Für niedrige Konzentrationen gilt das LAMBERT-BEER'sche Gesetz (Gleichung 4.17), wobei E_λ die bei einer Wellenlänge λ gemessene Extinktion, I die Lichtintensität nach dem Durchgang der Probe, I_0 die Lichtintensität vor der Probe, ϵ_λ den Extinktionskoeffizienten bei einer Wellenlänge λ , c die Konzentration der Probe und d die Schichtdicke angibt.

$$E_{\lambda} = -\lg \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (4.17)$$

Durch die Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration bei bekannter Schichtdicke kann aus der Steigung der Extinktionskoeffizient berechnet werden. Da in den von Dr. Helge Schenderlein gemessenen UV/VIS-Messungen^[108] die Konzentration des Merocyanin zunächst nicht bekannt war, musste über NMR-spektroskopische Vergleichsmessungen der Gleichgewichtsanteil an Merocyanin **MC 18** gemessen werden. Unter der Annahme, dass sich der Anteil an Merocyanin nicht bei höherer Probenkonzentration verändert, können die Ergebnisse dann auf UV/VIS-Messungen von verdünnten Gleichgewichtsproben übertragen werden.

Die Konzentration an Merocyanin [MC] ergibt sich nach Gleichung 4.18 aus der Gesamtkonzentration an eingewogenen Spiropyran und Merocyanin [Gesamteinwaage] und dem Molenbruch an Merocyanin χ_{MC} .

$$[MC] = [Gesamteinwaage] \cdot \chi_{MC} \quad (4.18)$$

Zur Bestimmung des Merocyaninanteils wurden die Protonensignale der Methylgruppen 13 und 14 für Merocyanin **MC 18** (1.725-1.75 ppm, Zuordnung siehe Abschnitt 4.4.5) und Spiropyran **SP 17** (1.04-1.22 ppm) in ¹H-NMR-Spektren verschiedener Konzentrationen integriert und der Mittelwert gebildet (0.62±0.1%, siehe Abbildung 4.42).

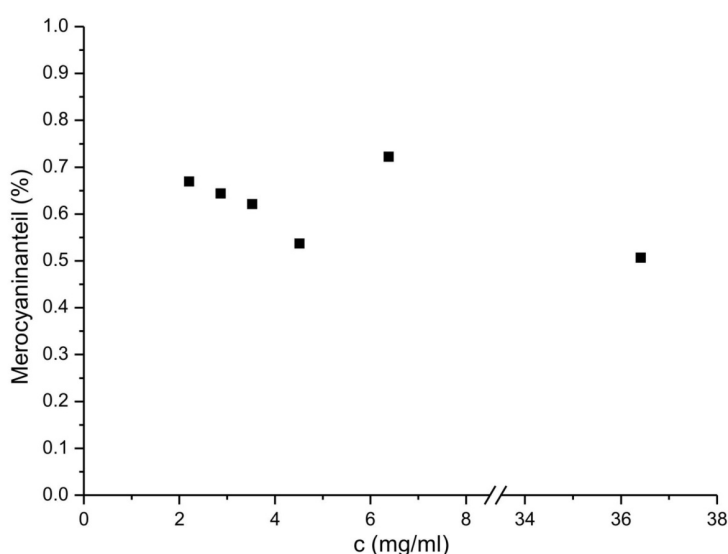


Abbildung 4.42.: Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmte Anteile des Merocyanins **MC 18** in DMSO-d₆.^[108]

Für die Extinktion bei einer Wellenlänge von 565 nm, was der λ_{max} des Merocyanins entspricht, ergibt sich aus Gleichung 4.17 somit:

$$E_{565\text{nm}} = \epsilon_{565\text{nm}} \cdot [\text{Gesamteinwaage}] \cdot 0.0062 \cdot d. \quad (4.19)$$

Aus der Steigung S der UV/VIS-spektroskopisch ermittelten Änderung der Extinktion $E_{565\text{nm}}$ als Funktion der Gesamtkonzentration $[\text{Gesamteinwaage}]$ kann der Extinktionskoeffizient $\epsilon_{565\text{nm}}$ bestimmt werden.^[108]

$$\epsilon_{565\text{nm}} = \frac{S}{0.0062 \cdot d} = \frac{118.32\text{L/mol}}{0.0062 \cdot 0.5\text{cm}} \approx 3.8 \cdot 10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad (4.20)$$

Durch den nun bekannten Wert des Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{565\text{nm}} \approx 3.8 \cdot 10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$ können die von Dr. Helge Schenderlein gemessenen UV/VIS-Spektren der Spiropyran/Merocyanin-Schaltung quantifiziert und mit den folgenden NMR-Ergebnissen verglichen werden. Der für UV/VIS-Messungen so ausgerechnete maximal erhaltene Anteil von **MC 18** beträgt ca. 40% (Abbildung 4.43).^[108]

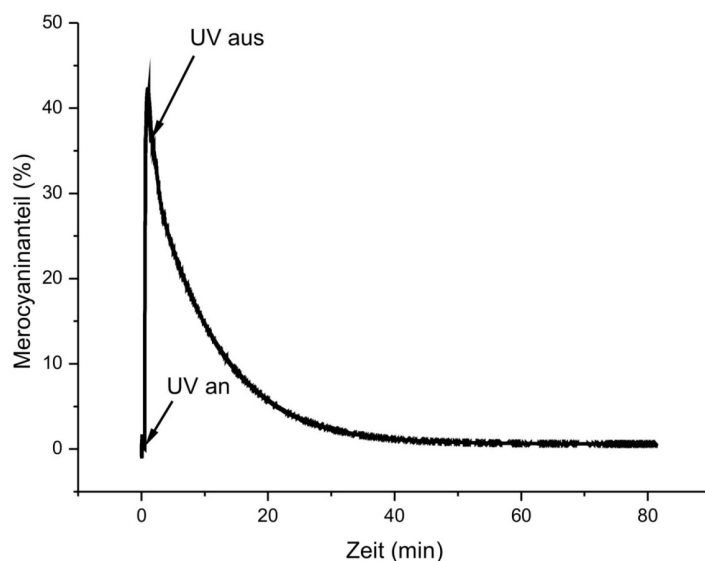


Abbildung 4.43.: Mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmte Änderung des Anteils an Merocyanin **MC 18** in DMSO ($[\text{Gesamteinwaage}] = 0.05 \text{ mg/mL}$).^[108]

4.4.2 Konzentrationsuntersuchungen und Bestrahlung außerhalb des Spektrometers

Um die zum Reaktionsmonitoring am besten geeignete Konzentration an Spiropyran/Merocyanin zu ermitteln, wurden Proben mit Konzentrationen zwischen 0.20 und 0.59 gew% **SP 17**/**MC 18** in DMSO- d_6 hergestellt, 10 Min. bestrahlt und NMR-spektroskopisch vermessen. Um eine möglichst gleichmäßige Bestrahlung zu erhalten, wurden die Proben in 3 mm-NMR-Röhrchen angesetzt und mit einer UV-Lampe mit einem Abstand von 8 cm und 100% Lampenintensität bestrahlt. Die UV-Strahlungsdichte beträgt nach photometrischen Messungen von Dr. Helge Schenderlein ca. 30 mW/cm^2 bei einem Abstand von 8 cm.^[108] Die NMR-Proben wurden möglichst schnell nach der Bestrahlung in das NMR-Spektrometer überführt (Totzeit zw. 45 und 60 s) und dann nach definierten Zeitabständen ^1H -NMR-Spektren aufgenommen.

Zum Ermitteln des Merocyanin-Anteils wurden die Integrale des Protons 8 sowohl des Spiropyrans **SP 17** (8.21 ppm) als auch des Merocyanins **MC 18** (8.68 ppm) ermittelt und in Beziehung gesetzt (Abbildung 4.44). Für die in den folgenden Abschnitten vorgenommenen Anteilsbestimmungen der Bestahlungsmessungen in den Spektrometern wurde aufgrund der geringeren Anteilen an Merocyanin die Methylsignale integriert (siehe Abschnitt 4.4.3 und Abschnitt 4.4.4). Da bei dieser chemischen Verschiebung im ungünstigsten Fall auch Zersetzungsprodukte liegen könnten, wurde die Berechnung über die Methylsignale für die Bestahlungsmessungen außerhalb des Spektrometers nicht vorgenommen.

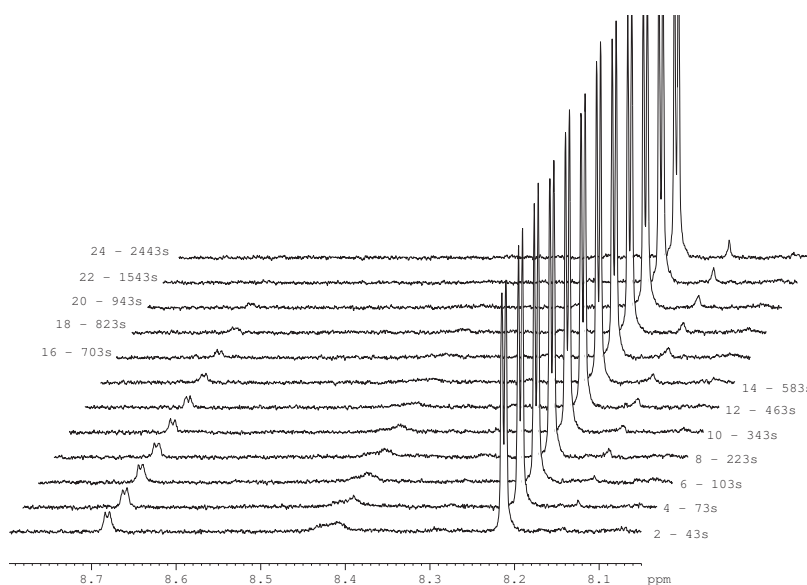


Abbildung 4.44.: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren der thermischen Rückreaktion in DMSO- d_6 von Merocyanin zu Spiropyran bei verschiedenen Relaxationszeiten (Quantifizierung durch die Signale des Protons 8 sowohl des Spiropyrans **SP 17** (8.21 ppm) als auch des Merocyanins **MC 18** (8.68 ppm)).

Der Verlauf der thermischen Rückreaktion vom farbigen Merocyanin **MC 18** zum fast farblosen Spiropyran **SP 17** bei verschiedenen Konzentrationen ist in Abbildung 4.45 zu sehen.

Hier wird deutlich, dass es sich bei den Proben mit einer Konzentration von 0.5 gew% um optisch zu dichte Proben handeln muss, da es zu einer quenchenden Wirkung kommt (Abbildung 4.45, blaue Messreihen). Der maximal anregbare Prozentsatz der ~ 0.5 gew%igen Proben liegt unter der der Proben von ~ 0.3 gew% (Abbildung 4.45, rötliche Messreihen). Da die weiter verdünnten Proben (0.2 gew%) aufgrund

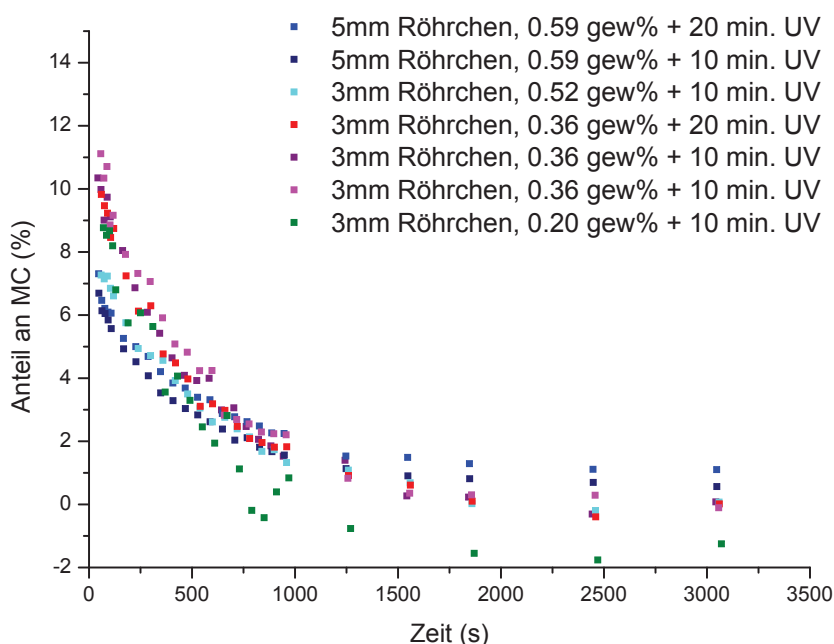


Abbildung 4.45.: Umsatz-Zeit-Verläufe der thermischen Rückreaktion von **MC 18** zu **SP 17** bei verschiedenen Probenkonzentrationen in DMSO- d_6 (Die Quantifizierung wurde über die Integration der Signale des Protons 8 sowohl des Spiropyrans **SP 17** (8.21 ppm) als auch des Merocyanins (**MC 18** 8.68 ppm) vorgenommen).

niedriger Signal-Rausch-Werte starke Schwankungen aufweisen, konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, ob bei dieser Konzentration ebenfalls ein weitere Erhöhung des maximal anregbaren Anteils an Merocyanin **MC 18** vorliegt (Abbildung 4.45, grüne Messreihe).

Für alle weiteren Kinetikmessungen wurde daher die Probenkonzentration auf ~ 0.3 gew% Spiropyran/Merocyanin **SP 17**/**MC 18** in DMSO- d_6 festgelegt, um einen Kompromiss zwischen den Fehlern durch niedrige Signal-Rausch-Werte und Quenching einzugehen.

Wird davon ausgegangen, dass die thermische Rückreaktion (Reaktionsgleichung 4.21) nach einer Kinetik 1. Ordnung verläuft und die Bildung des Merocyanins **MC 18** nur unter UV-Bestrahlung erfolgt, kann das Geschwindigkeitsgesetz der Rückreaktion über Formel 4.22 ausgedrückt werden.



$$v = -\frac{dc_{\text{MC}}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{MC}} \quad (4.22)$$

Nach Ersetzen von $c_{\text{MC}} = \chi_{\text{MC}} \cdot c_{\text{Gesamteinwaage}}$, Integration und Umformen wird das für Reaktionen erster Ordnung übliche exponentielle Verhalten (Formel 4.23) erhalten (Da die Gesamtkonzentration $c_{\text{Gesamteinwaage}}$ konstant ist, kann sie gekürzt werden.).

$$\chi_{\text{MC},t} = \chi_{\text{MC},0} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \chi_{\text{MC},t \rightarrow \infty} \quad (4.23)$$

Da im Gleichgewichtszustand auch Merocyanin **MC 18** vorliegt, wurde der Parameter $\chi_{\text{MC},t \rightarrow \infty}$ ergänzt. Durch einen exponentiellen Fit ($y = y_0 + A \cdot \exp(R^0 \cdot x)$) an die experimentellen Daten kann die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion bei verschiedenen Konzentrationen erhalten werden (Beispielfit siehe Abbildung 4.46, $R^0 = -k_1$). Die abgebildeten Fehlerbalken setzen sich nach einer Fehlerfortpflanzung aus den Signal-Rausch-Verhältnissen zusammen, die an dieser Stelle einem maximalen Fehler entsprechen sollten (siehe Anhang Abschnitt A.4.3). Ein Vergleich der verschiedenen NMR-spektroskopisch erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit der Konstanten aus UV/VIS-Messungen zeigt, dass alle Konstanten in ähnlichen Größenordnungen liegen und eine gute Korrelation aufweisen. Eine Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit beider Spektroskopiearten ist somit gegeben (Tabelle 4.15). Der hier für die erhaltenen Geschwindigkeitskonstante angegebene Fehler entspricht dem Fehler aus den Fitparametern und ist tendenziell zu niedrig.

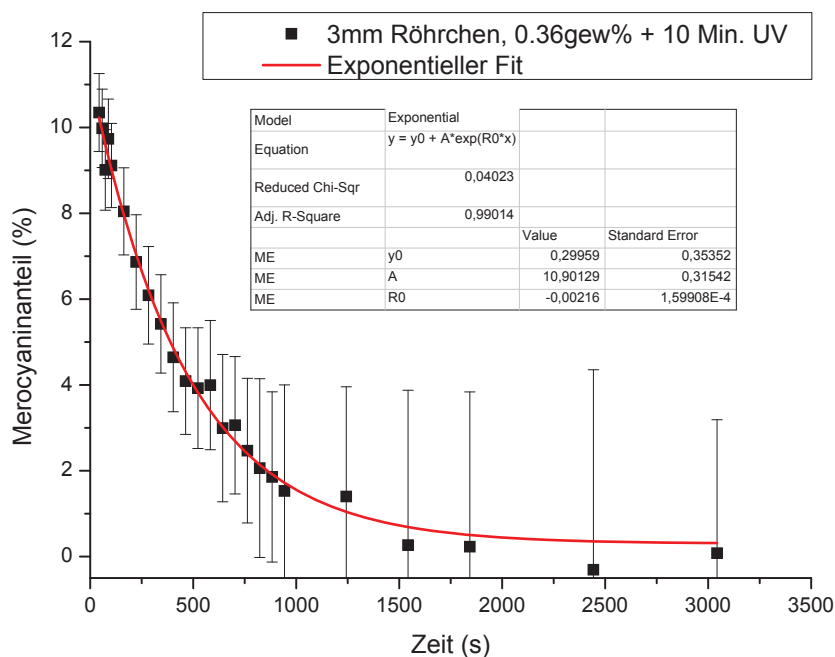


Abbildung 4.46.: Exponentieller Beispielfit der thermischen Rückreaktion am Beispiel der 0.36 gew%igen Probe in DMSO- d_6 bei 10 minütiger Bestrahlung (cw002-kin7, Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung aus den Signal-Rausch-Werten der jeweiligen Messung (Siehe Abschnitt A.4.3). Die Quantifizierung wurde über die Integration der Signale des Protons 8 sowohl des Spiropyrans **SP 17** (8.21 ppm) als auch des Merocyanins (**MC 18** 8.68 ppm) vorgenommen).

Tabelle 4.15.: Über NMR- bzw. UV/VIS-Messungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion von **SP 17** in die Merocyanin-Form **MC 18** in DMSO–d₆.

Probe	k ₁ (1/s)	Fehler
5 mm Röhrchen, 0.59% + 20 Min. UV	0.001 88	0.000 10 ^a
5 mm Röhrchen, 0.59% + 10 Min. UV	0.002 36	0.000 14 ^a
3 mm Röhrchen, 0.52% + 10 Min. UV	0.001 73	0.000 07 ^a
3 mm Röhrchen, 0.36% + 20 Min. UV	0.002 09	0.000 10 ^a
3 mm Röhrchen, 0.36% + 10 Min. UV	0.002 16	0.000 16 ^a
3 mm Röhrchen, 0.36% + 10 Min. UV	0.001 95	0.000 11 ^a
3 mm Röhrchen, 0.20% + 10 Min. UV	0.001 91	0.000 19 ^a
UV/VIS, c = 0.05 mg/ml	0.0017 ^b	

^a Bei dem hier angegebenen Fehler handelt es sich um die Abweichung aus dem exponentiellen Fit.

^b Diese Messung wurde von Dr. Helge Schenderlein in undeutertem DMSO durchgeführt.^[108]

4.4.3 Laser-induziertes Reaktionsmonitoring

Wie in Abschnitt 2.3.3 erwähnt, gibt es neben der im letzten Abschnitt 4.4.2 behandelten Bestrahlungsmethode außerhalb des Spektrometers auch eine Reihe an Bestrahlungsmöglichkeiten für Proben innerhalb des NMR-Spektrometers.^[112,115] Diese Methoden bieten sich an, um nicht nur die thermische Rückreaktion von photochromen Substanzen zu erforschen, sondern auch die Aufbaureaktion an sich.

Um verifizieren zu können, ob der durch eine Bestrahlung außerhalb des Spektrometers erreichte Anteil an **MC 18** von 12% auch dem maximal anregbaren Anteil im NMR-Spektrometer entspricht, wurden Messungen an einem Hochfeld-NMR-Gerät mit zusätzlicher Laserbestrahlung im Arbeitskreis von Prof. H. Schwalbe in Frankfurt durchgeführt. Der experimentelle Aufbau enthält, neben dem XeF Laser (Anregungsbereich: 330-360 nm) und einer speziellen Optik mit Shutter, ein Glasfaserkabel, welches das Licht vom Laser in das NMR-Röhrchen leitet. Das Ende des Glasfaserkabels wird stumpf abgeschnitten und das Licht über ein Shigemi-Insert, welches zuvor konisch zugefeilt wurde, in die Probenlösung geleitet (Vergleiche Abbildung 2.12 E).^[116] Die Messungen wurden zusammen mit Dr. Boris Fürtig als pseudo-2D-Spektren mit einem Scan pro Inkrement und einem Delay von 30 s zwischen den jeweiligen Inkrementen aufgenommen.

Um eine Vergleichbarkeit mit den in Abschnitt 4.4.2 erhaltenen Kurven und Werten der Geschwindigkeitskonstante zu gewährleisten, wurden zunächst ebenfalls Proben von einer Gesamtkonzentration von 0.3 gew% in DMSO–d₆ gewählt. Bei einer kontinuierlichen Laser-Bestrahlung mit 150 mW (am Faseranfang, d.h. ≈60-70% am Faserende^[163]) konnte sowohl der Anteilsanstieg von **MC 18** als auch - nach Ausschalten des Lasers - der thermisch bedingte Anteilsabfall beobachtet werden (Vergleiche Abbildung 4.47). Der Anteil an **MC 18** wird über die Integrale der Methylgruppen bestimmt (**SP 17** = 1.30-0.975 ppm, **MC 18** = 1.77-1.70 ppm).

Der Anteil des so erhaltenen photostationären Zustands (PSS, *photo stationary state*) liegt mit ≈5% unter dem Anteil durch Bestrahlung außerhalb des Spektrometers (12%, Abschnitt 4.4.2). Eine Konzentrationshalbierung resultiert zwar in einer Erhöhung des Merocyaninanteils im PSS, allerdings liegt sie mit ≈7% ebenfalls unter dem erwarteten Wert (Abbildung 4.47, rot).

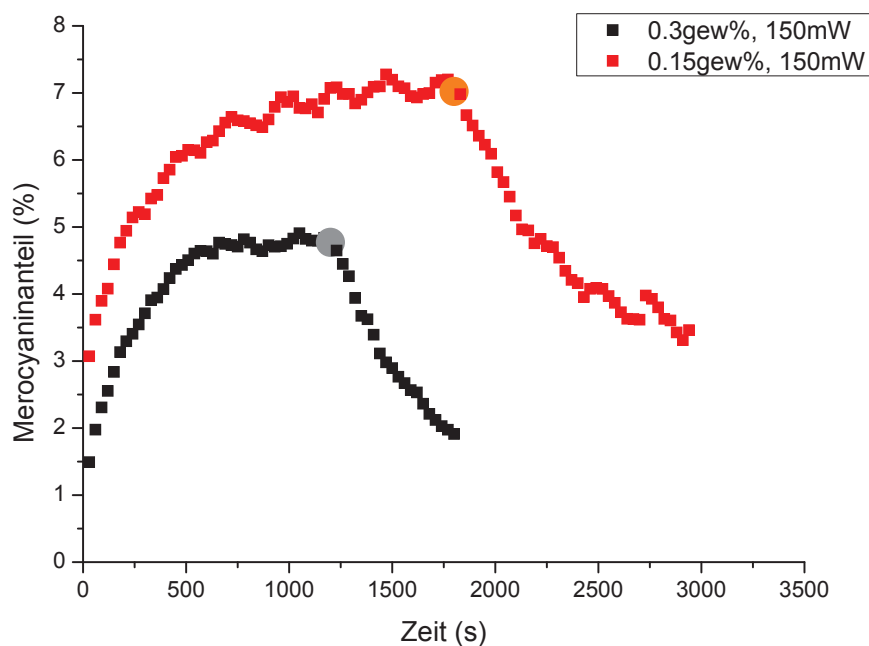


Abbildung 4.47.: Zeitlicher Verlauf des Merocyaninanteils bei kontinuierlicher Laserbestrahlung mit 150 mW in DMSO- d_6 (300 K, NS = 1, D1 = 30 s, Kreis = Laser aus).

Dieser Befund kann zum einen durch die unterschiedliche effektive Leistung in der Probe erklärt werden, so beträgt die Energiedichte bei Bestrahlung außerhalb des Spektrometers 30 mW/cm^2 , während bei der Laserbestrahlung die Leistung von 150 mW am Glasfaserausgang auf ca. 90-105 mW am Glasfaserende reduziert wird. Neben der Leistungsdifferenz des eingesetzten Lichtes kann den Unterschied zwischen den PSS-Anteilen des **MC 18** auch die unterschiedlichen bestrahlten Probenvolumina hervorrufen. Während bei der Bestrahlung außerhalb des Spektrometers das ganze Probenvolumen bestrahlt wurde (zum Teil wurde auch das NMR-Röhrchen dafür gedreht), kann das Licht durch das angespitzte Shigemi-Insert nicht die ganze Lösung homogen anregen (Siehe auch Abbildung 2.12 in Abschnitt 2.3.3). Hierdurch kann es zu einer Mittelung des **MC 18**-Gehalts über das ganze Probenvolumen kommen.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion bei den verschiedenen Bestrahlungsmethoden zeigt, dass die Größenordnung aller Messungen gleich bleibt (Tabelle 4.16). Somit hat die Leistungsdifferenz der Bestrahlungsart - wie erwartet - keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion.

Wird die Leistung des Lasers auf 300 mW erhöht oder die Konzentration drastisch erniedrigt (0.03 gew% bei 150 mW), ist schon nach kurzer Zeit ($\approx 18 \text{ Min.}$) die Bildung eines Zersetzungsproduktes sichtbar. Anders als die Bildung des Merocyanins **MC 18** ist diese Bildung irreversibel. Der Anteil an **MC 18** im photostationären Zustand kann bei Laserbestrahlung weder durch Leistungserhöhung noch Konzentrationserniedrigung erhöht werden (Abbildung 4.48). Durch diese - schneller als bei einer Bestrahlung außerhalb des Spektrometers - einsetzende Zersetzung scheint es, als ob durch die Bestrahlung mit dem Laser neue Zerfallswege begünstigt werden (Abbildung 4.49). Bei einer Bestrahlung mit dem Laser ist vor allem ein Protonensignal bei 1.4 ppm zu erkennen, was während der Bestrahlung zu nimmt. Bei der

Tabelle 4.16.: Über NMR- bzw. UV/VIS-Messungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion von SP 17 in die Merocyanin-Form MC 18 in DMSO–d₆ bei Bestrahlung mit Laser und außerhalb.

Probe	k_1 (1/s)	Fehler
5 mm Röhrchen, 0.59 gew% + 20 Min. UV	0.001 88	0.000 10 ^a
5 mm Röhrchen, 0.59 gew% + 10 Min. UV	0.002 36	0.000 14 ^a
3 mm Röhrchen, 0.52 gew% + 10 Min. UV	0.001 73	0.000 07 ^a
3 mm Röhrchen, 0.36 gew% + 20 Min. UV	0.002 09	0.000 10 ^a
3 mm Röhrchen, 0.36 gew% + 10 Min. UV	0.002 16	0.000 16 ^a
3 mm Röhrchen, 0.36 gew% + 10 Min. UV	0.001 95	0.000 11 ^a
3 mm Röhrchen, 0.20 gew% + 10 Min. UV	0.001 91	0.000 19 ^a
UV/VIS, $c = 0.05$ mg/ml	0.0017 ^b	
Shigemi Röhrchen, 0.3 gew% + Laser (150 mW)	0.002 18 ^c	0.000 20 ^a
Shigemi Röhrchen, 0.15 gew% + Laser (150 mW)	0.002 15 ^d	0.000 15 ^a

^a Bei dem hier angegebenen Fehler handelt es sich um die Abweichung aus dem exponentiellen Fit.

^b Diese Messung wurde von Dr. Helge Schenderlein in undeutertem DMSO durchgeführt.^[108]

^c Die Bestrahlungszeit entspricht ca. 20 Min.

^d Die Bestrahlungszeit entspricht ca. 30 Min.

Bestrahlung mit der UV-Lampe sind nach 16 Stunden ebenfalls neue Signale im Protonen-NMR-Spektrum sichtbar, die einem Zersetzungsprodukt zu geordnet werden, allerdings steigt hier vor allem ein Signal bei 1.25 ppm an, welches bei der Laserbestrahlung nur abgeschwächt sichtbar ist. Durch diese Beobachtung kann vermutet werden, dass beide Bestrahlungsarten unterschiedliche Zerfallswege begünstigen oder das nach 16 Stunden die Verbindung, die das Signal bei 1.40 ppm verursacht, weiter zerfallen ist.

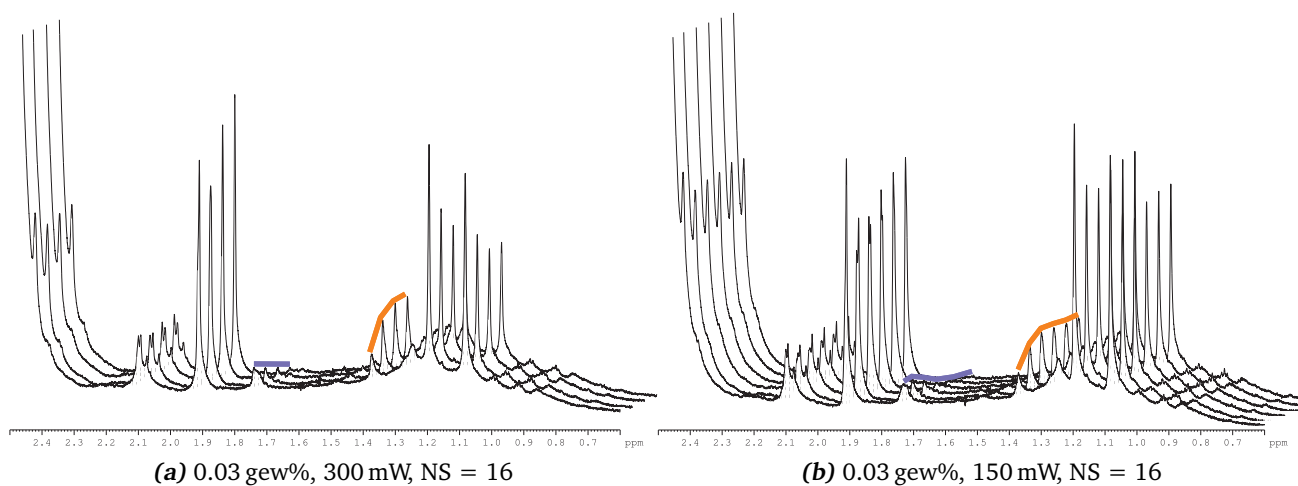


Abbildung 4.48.: Stack der ¹H-NMR-Spektren während und nach Laserbestrahlung (MC 18 = 1.75 ppm (lila), Zersetzungsprodukt = 1.40 ppm (gelb), Laser aus nach 2. Spektrum ≈ 18 Min., in DMSO–d₆).

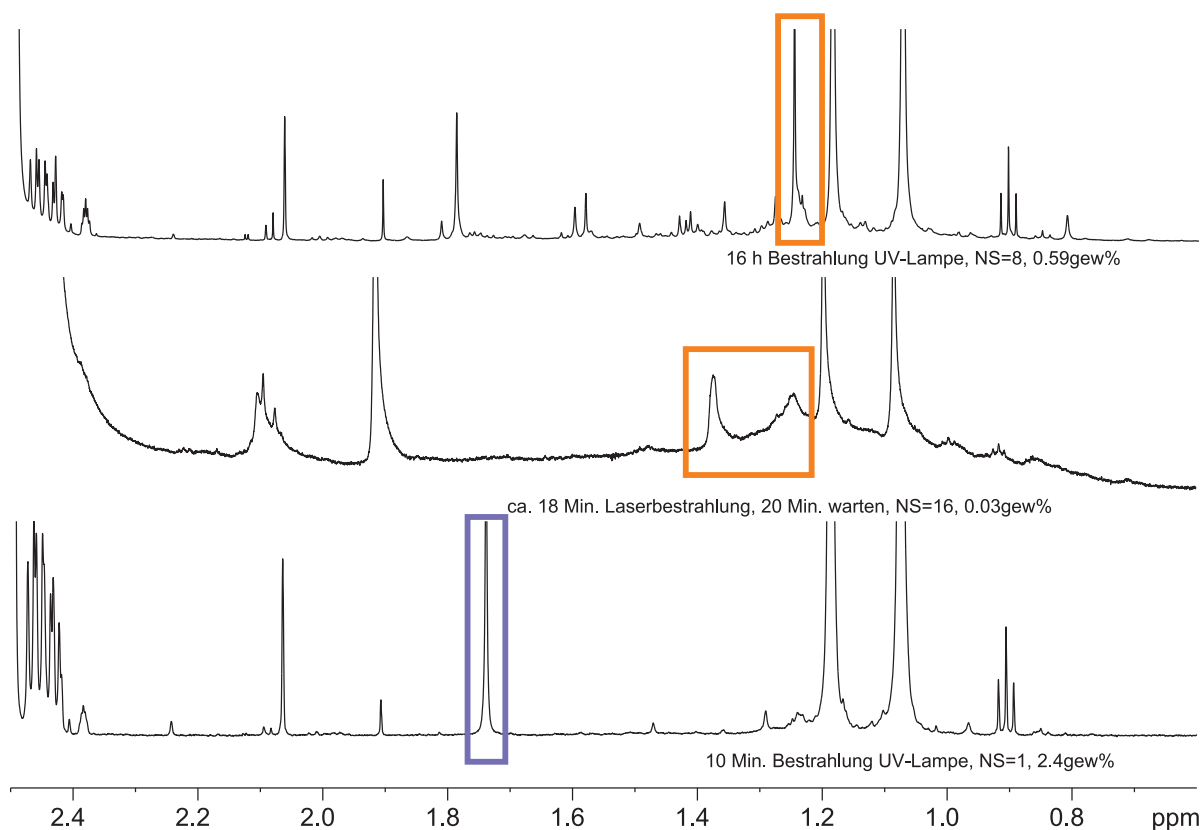


Abbildung 4.49.: Zoomausschnitt aus Protonen-NMR-Spektren zur Verdeutlichung der Zersetzungsprodukte in DMSO- d_6 . Unten: Kurz nach Bestrahlung mit der UV-Lampe. Das Merocyaninsignal ist in lila gekennzeichnet, Zersetzungsprodukte sind noch nicht entstanden. Mitte: Nach ca. 18 Minütiger Bestrahlung mit dem Laser und anschließenden Warten, so dass das Merocyaninsignal nicht mehr sichtbar ist. Hierfür sind Zersetzungssignale sichtbar (gelb). Oben: Nach 16 stündiger Bestrahlung mit der UV-Lampe. Hier sind andere Zersetzungssignale sichtbar (gelb).^a

^a Da alle drei Proben unterschiedlich konzentriert sind und sich die Scananzahl der drei Spektren unterscheidet, wurden die Spektren unterschiedlich stark vergrößert. Zum Teil können die ebenfalls sichtbaren Signale auch von Verunreinigungen stammen, allerdings sind die markierten Zersetzungssignale am auffälligsten und nehmen unter Bestrahlung zu.

4.4.4 LED-induziertes Reaktionsmonitoring

Neben der NMR-internen Bestrahlungsmethode, die auf einem Laser als Bestrahlungsquelle basiert (Abschnitt 4.4.3), gibt es auch eine Bestrahlungsquelle, die LED-basiert funktioniert.^[117] Statt des Lasers und einer komplizierten Optik werden hier leicht austauschbare LEDs als Strahlungsquelle an ein Glasfaserkabel gekoppelt. Das Glasfaserkabel leitet das Licht über ein sandgestrahltes Ende, welches sich in einem Inlet befindet, in die Probe im NMR-Spektrometer (Abschnitt 2.3.3).^[117]

Da die Leistung der LEDs mit 50 mW^[164] am Ende der Glasfaser knapp unter der Leistung des Laser (bei 150 mW am Glasfasereingang) liegt, sollte zwar ein geringerer Anteil an Merocyanin erhaltbar sein, allerdings sollten die laserinduzierten Zersetzungreaktionen nicht oder langsamer ablaufen.

In Regensburg wurden in Kooperation mit M.Sc. Hanna Bartling, AK Gschwind, Serien von *Singlescan* ¹H-NMR-Spektren des Spiropyran/Merocyanin-System unter LED-Bestrahlung aufgenommen. Neben LEDs der Wellenlängen 365 nm wurde auch die Lumatec UV-Lampe (Abschnitt 4.4.2) an das Bestrahlungsgerät angeschlossen und sowohl die thermische Rückreaktion als auch die Zunahme an Merocyanin in DMSO-d₆ bei kontinuierlicher Bestrahlung über die Integrale der Methylgruppen von **SP 17** und **MC 18** beobachtet (Abbildung 4.50).

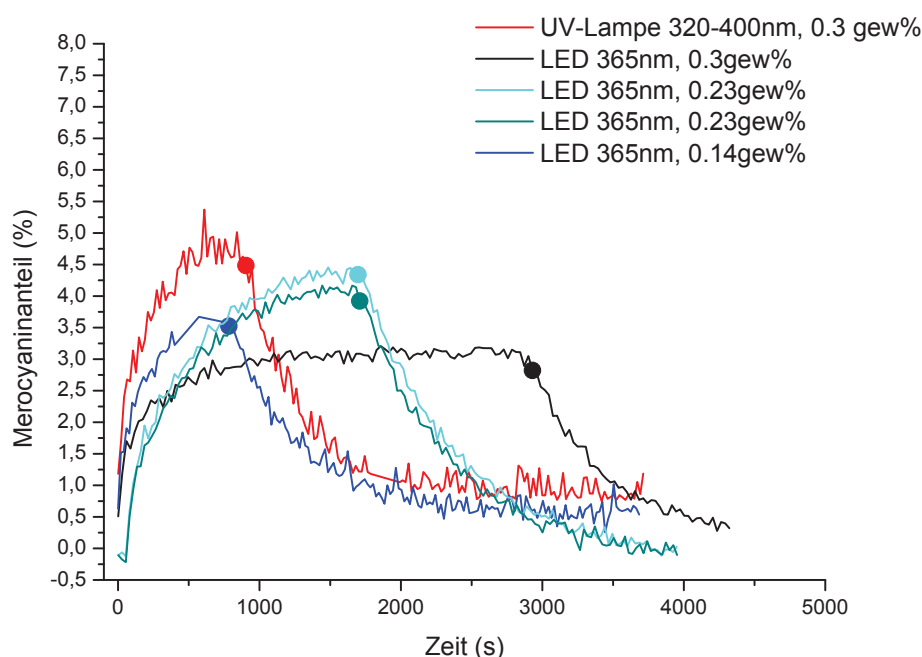


Abbildung 4.50.: Zeitlicher Verlauf des Merocyaninanteils bei unterschiedlichen Konzentrationen während und nach der Bestrahlung mit einer LED (365 nm) oder einer UV-Lampe (320-400 nm) in DMSO-d₆ (Kreis = Bestrahlung aus).

Wie bei der Laserbestrahlung wurde auch bei der Bestrahlung mit einer LED der Wellenlänge 365 nm ein geringerer Anteil an Merocyanin im PSS erhalten. Wird die Leistung der Bestrahlung außerhalb des Spektrometers mit der Lumatec UV-Lampe abgeschätzt, in dem die bestrahlte Oberfläche ($\approx 2 \times 0,3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} = 2,4 \text{ cm}^2$) mit der Strahlungsdichte (30 mW/cm^2) multipliziert wird, so wird eine Leistung von ca. 72 mW erhalten. Wieder sollte die geringere Leistung in bzw. an der Probe ausschlaggebend für die

Anteilsdifferenz sein. Bestärkt wird dieser Befund durch den Einsatz der Lumatec UV-Lampe, mit der außerhalb des Spektrometers ca. 12% und durch Kopplung mit der Glasfaser nur ca. 5% **MC 18** angeregt werden können. Die Homogenität der Beleuchtung durch den sandgestrahlten Glasfasertyp sollte höher sein als die des bei der Lasermethode verwendeten Shigemi-Inserts, allerdings sind schwächer bestrahlte Probenabschnitte nicht auszuschließen (Siehe hierzu auch Abschnitt 2.3.3, Abbildung 2.12 E + F).

Wie in den Abschnitten 4.4.3 und 4.4.2 beschrieben, kann durch exponentiellen Fit an die Anteilsabnahme des **MC 18** die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion ermittelt werden (Tabelle 4.17).

Tabelle 4.17.: Über NMR- bzw. UV/VIS-Messungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion von **SP 17** in die Merocyanin-Form **MC 18** in DMSO- d_6 bei unterschiedlichen Bestrahlungsmethoden.

Probe	k_1 (1/s)	Fehler
5 mm Röhrchen, 0.59% + 20 Min. UV	0.001 88	0.000 10 ^a
5 mm Röhrchen, 0.59 gew% + 10 Min. UV	0.002 36	0.000 14 ^a
3 mm Röhrchen, 0.52 gew% + 10 Min. UV	0.001 73	0.000 07 ^a
3 mm Röhrchen, 0.36 gew% + 20 Min. UV	0.002 09	0.000 10 ^a
3 mm Röhrchen, 0.36 gew% + 10 Min. UV	0.002 16	0.000 16 ^a
3 mm Röhrchen, 0.36 gew% + 10 Min. UV	0.001 95	0.000 11 ^a
3 mm Röhrchen, 0.20 gew% + 10 Min. UV	0.001 91	0.000 19 ^a
UV/VIS, $c = 0.05$ mg/ml	0.0017 ^b	
Shigemi Röhrchen, 0.3 gew% + Laser (150 mW)	0.002 18 ^c	0.000 20 ^a
Shigemi Röhrchen, 0.15 gew% + Laser (150 mW)	0.002 15 ^d	0.000 15 ^a
Röhrchen mit Inlet, 0.3 gew% + UV-Lampe	0.002 67	0.000 09 ^a
Röhrchen mit Inlet, 0.3 gew% + LED 365 nm	0.001 99	0.000 08 ^a
Röhrchen mit Inlet, 0.3 gew% + LED 375 nm	0.002 27 ^e	0.000 10
Röhrchen mit Inlet, 0.23 gew% + LED 365 nm	0.001 44	0.000 03 ^a
Röhrchen mit Inlet, 0.23 gew% + LED 365 nm	0.001 51	0.000 03 ^a
Röhrchen mit Inlet, 0.14 gew% + LED 365 nm	0.002 03	0.000 06 ^a

^a Bei dem hier angegebenen Fehler handelt es sich um die Abweichung aus dem exponentiellen Fit.

^b Diese Messung wurde von Dr. Helge Schenderlein in undeutertem DMSO durchgeführt.^[108]

^c Die Bestrahlungszeit entspricht ca. 20 Min.

^d Die Bestrahlungszeit entspricht ca. 30 Min.

^e Hier wird mit einer Wellenlänge von 375 nm bestrahlt, die thermische Rückreaktion (ohne Bestrahlung) wird hiervon allerdings nicht beeinflusst.

Die erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion besitzen wieder eine ähnliche Größenordnung, so dass ein Vergleich der Konstanten gerechtfertigt erscheint und die Rückreaktionen sowohl bei vorheriger Bestrahlung im als auch außerhalb des Spektrometers einander entsprechen. Der Fehler, wiederum aus den Fitabweichungen gewonnen, weist für die Messungen mit der LED-Bestrahlung innerhalb des Spektrometers kleinere Werte auf als für die restlichen Bestrahlungsmethoden. Hierbei wird deutlich, dass diese Art der Fehlerbetrachtung nur zum Teil sinnvoll ist. Für die Messungen innerhalb des Spektrometers besitzen die zur Umsatzbestimmung genutzten Signale nur sehr kleine Signal-Rausch-Werte und der Fehler bei der Bestimmung der Integrale sollte größer sein als bei der Bestimmung von intensiveren Signalen. Der Fehler auf diesen Signalen kann geschätzt bis zu 50% des erhaltenen Wertes entsprechen.

Durch die einfache Handhabung und Austauschbarkeit der LEDs kann leicht eine Bestrahlung mit LEDs unterschiedlicher Wellenlänge erfolgen. Bei Bestrahlung mit einer LED mit $\lambda = 455$ nm, was die

Rückreaktion von Merocyanin zur Spiropyranform beschleunigen sollte, wird eine schwache aber messbare Abnahme an Merocyanin **MC 18** beobachtet (Abbildung 4.51). Wohingegen die Bestrahlung mit $\lambda = 375$ nm eine Anteilserhöhung an Merocyanin zur Folge hat, wenn auch im Vergleich zu $\lambda = 365$ nm in einer abgeschwächten Form, da 375 nm nicht als optimale Bestrahlungswellenlänge für die Bildung von Merocyanin ermittelt wurde (Abbildung 4.52).

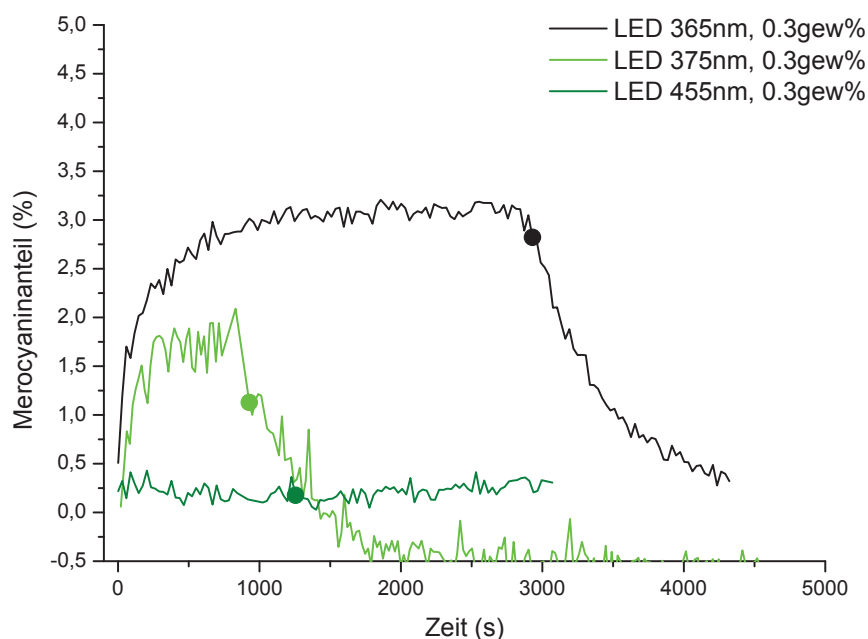


Abbildung 4.51.: Zeitlicher Verlauf des Merocyaninanteils in DMSO–d₆ bei und nach der Bestrahlung mit LEDs unterschiedlicher Wellenlänge (Kreis = Bestrahlung aus).

Da eine komplette Zuordnung der Protonensignale des Merocyanins aufgrund des geringen Anteils im PSS in DMSO–d₆ nicht möglich war, weder bei hohen Scananzahlen noch bei der Nutzung von 2D-NMR-Spektren, wurde das Lösungsmittel von DMSO–d₆ auf DMF–d₇ gewechselt (Vergleiche Abschnitt 4.4.5). Während bei einer Bestrahlung außerhalb des Spektrometers die Halbwertszeit der Merocyanin-Form ausschlaggebend für die Wahl des Lösungsmittels ist, ist es bei einer kontinuierlichen Bestrahlung innerhalb der Spektrometers denkbar, ein Lösungsmittel mit kürzerer Halbwertszeit zu wählen und die thermische Rückreaktion durch Temperaturerniedrigung zu verlangsamen.

Die Halbwertszeit von Merocyanin in DMF bei 294 K ist mit 2.1 Min. kürzer als die Halbwertszeit in DMSO (6.7 Min., UV/VIS-spektroskopische Daten).^[108] Auch die Geschwindigkeitskonstante, die durch NMR-spektroskopische Messungen bei 300 K aus der Abnahme an Merocyanin ermittelt werden kann (Abbildung 4.53), hat im Mittel über zwei Messungen einen deutlich höheren Wert (0.00596 1/s, $\tau_{1/2} \approx 1.9$ Min., $k_{UV/VIS,DMF} = 0.0056$ 1/s^[108]) als die durchschnittliche Geschwindigkeitskonstante in DMSO–d₆ von 0.00199 1/s ($\tau_{1/2} \approx 5.8$ Min.).

Durch Temperaturerniedrigung auf 230 K kann der Anteil an Merocyanin in DMF–d₇ jedoch auf ca. 20% erhöht werden, wodurch das Messen von 2D-NMR-Spektren der Merocyaninform möglich wurde und

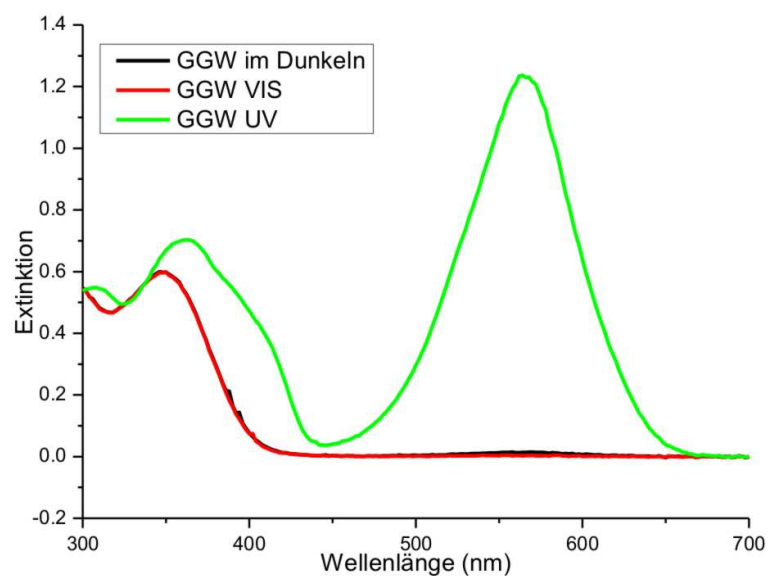


Abbildung 4.52.: UV/VIS-Spektrum des **MC 18/SP 17**-Systems in DMSO im Dunkeln (schwarz), nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht (rot) und ultraviolettem Licht (grün).^[108]

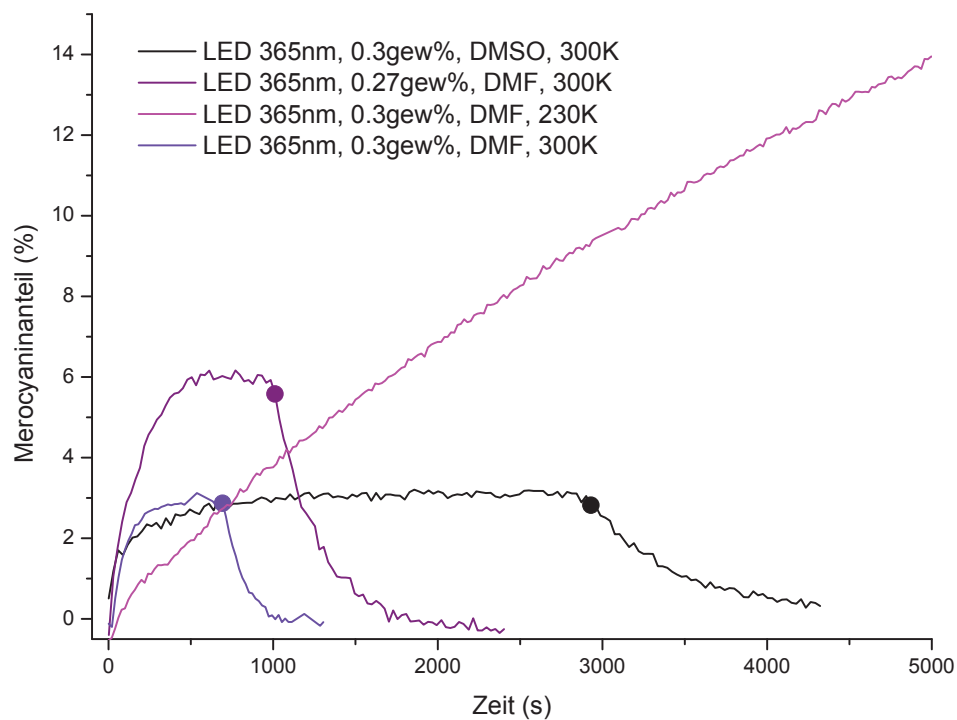


Abbildung 4.53.: Zeitlicher Verlauf des Merocyaninanteils bei und nach der Bestrahlung mit einer LED ($\lambda=365$ nm) in DMF- d_7 bei 300 K und 230 K (Kreis = Bestrahlung aus).

so ^{13}C chemische Verschiebungen und weiterer Protonensignale zugeordnet werden konnten (Vergleiche Abschnitt 4.4.5).

4.4.5 Zuordnung Merocyanin

Neben der Signal-Zuordnung des stabilen Isomers **SP 17** ist zur Quantifizierung des Schaltprozesses per ^1H -NMR-Spektren auch die Zuordnung des metastabilen Merocyanins **MC 18** nötig. Es wird zunächst angenommen, dass es sich bei der Merocyaninform um das laut Literatur stabilere *trans*-Isomer **MC 18** handelt. Da aufgrund der kurzen Halbwertszeit des Merocyanins von 5 min. in DMSO^[99,108] der Einsatz normaler 2D-Experimente nicht in Frage kommt, wurde in Kooperation mit M.Sc. Hanna Bartling, AK Gschwind, die in Regensburg aufgebaute LED-Bestrahlungseinheit eingesetzt.^[117]

Zum Bestrahlen wurden UV-LEDs einer Wellenlänge von 365 nm und 375 nm genutzt. Die Bestrahlung während der Messung oder bis zum PSS mit anschließender Messung der 2D-NMR-Spektren ermöglichte aufgrund der kurzen bzw. nicht vorhandenen Totzeit zwischen Bestrahlung und Messung einen möglichst hohen Anteil an Merocyanin **MC 18**. Des weiteren wurde, um die thermische Rückreaktion zu verlangsamen, das Lösungsmittel von DMSO- d_6 zu DMF- d_7 gewechselt und die Temperatur erniedrigt. Die für beide Lösungsmittel mutmaßliche Zuordnung ist in Tabelle 4.18 dargestellt (Struktur mit Nummerierung siehe Abbildung 4.54). Abbildung 4.55 zeigt einen für die Zuordnung des Merocyanins **MC 18** genutzten Ausschnitt des HMBC-NMR-Spektrums in DMF- d_7 . Hierbei wird deutlich wie schwach die Signale des Merocyanins **MC 18** im Vergleich zum konzentrierter vorliegenden Spiropyran **SP 17** sind, was die Auswertung erheblich erschwerte (Die vollständigen NMR-Spektrensätze sowie eine ausführlichere Zuordnungstabelle sind auf der DVD im Anhang zu finden).

Tabelle 4.18.: Zuordnung und chem. Verschiebung der Merocyanin-Form **MC 18** in DMF- d_7 und DMSO- d_6 .

^1H chem. Verschiebung in DMF- d_7 (DMSO- d_6) ^a (ppm)	Multiplizität	Zuordnung	^{13}C chem. Verschiebung in DMF- d_7 ^b (ppm)
8.83 (8.68)	s (br)	8	118.4
8.67-8.60 (8.41)	m (br)	5/6?	
7.93 (7.73)	d (br)	20	113.6
7.91 (7.81)	d (br)	10	128.1 ^c
7.86 (7.73)	d	17	123.1
7.59 (7.51)	pt	19	127.3
7.51 (7.44)	pt	18	128.9
6.35 (6.26)	m (br)	11	125.1
4.70 (4.55)	s (br)	3	41.8
3.06 (2.87)	t (br)	2	31.4
1.86 (1.75)	s	13/14	26.4

^a Die zum Auswerten verwendeten chem. Verschiebungen sind den ^1H -NMR-Spektren ABart308 4 für DMF- d_7 (248 K) bzw. cw002_kin3 2 für DMSO- d_6 (300 K) entnommen.

^b Die ^{13}C chem. Verschiebung in DMF- d_7 wurden aus dem HSQC-Spektrum ABart308 5 ermittelt (248 K).

^c Diese ^{13}C chem. Verschiebung in DMF- d_7 wurde aus dem HSQC-Spektrum ABart311 4 ermittelt (233 K).

Auffällig ist, dass keine eindeutigen Protonen- oder Kohlenstoff-Signale für die Positionen 5 und 6 erhalten (bzw. zugeordnet) werden. Hierdurch wird eine Zuordnung zum *trans* oder *cis*-Merocyanin

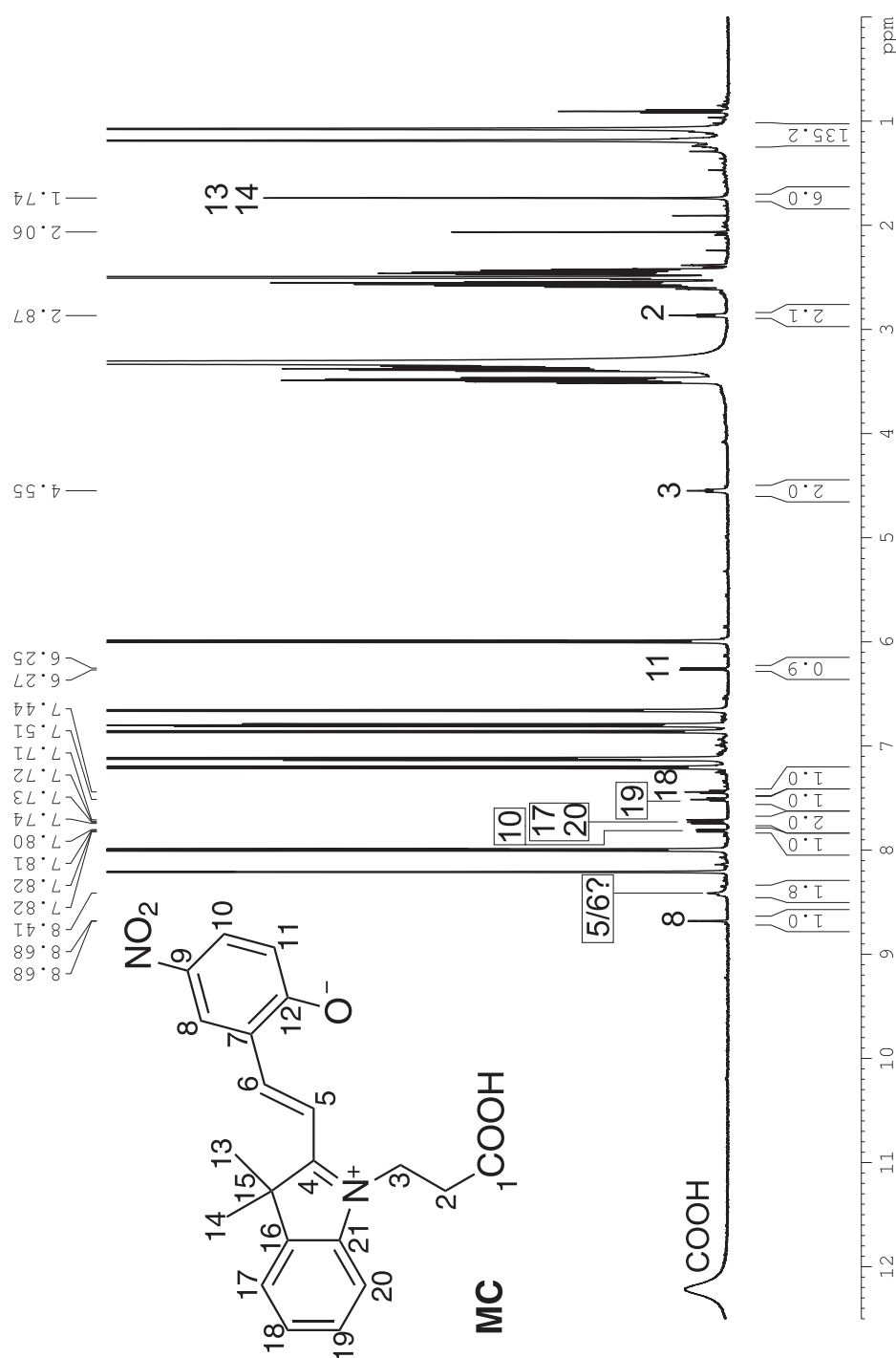


Abbildung 4.54.: Protonen-NMR-Spektrum in DMSO- d_6 mit zugehöriger Zuordnung der Signale zum Merocyanin **MC 18** (Spektrum: cw002_kin3 2).^a

^a Die hier und im Folgenden dargestellte Struktur des Merocyanins **MC 18** entspricht der gängigen (Betain-) Form und vernachlässigt die in dieser Struktur enthaltene Säuregruppe. Aufgrund des für die Säuregruppe im Vergleich zum (Nitro-) Phenol niedrigeren pK_s -Wertes (Vergleich: $pK_s(\text{Essigsäure})=4.76 < pK_s(\text{p-Nitrophenol})=7.16$)^[165] ist allerdings davon auszugehen, dass die Säure deprotoniert vorliegt. Diese für Merocyanine unübliche Gruppe kann die Eigenschaften des Merocyanins **MC 18** bestimmen und so eventuelle Unterschiede zu anderen Merocyanin-Systemen begründen.

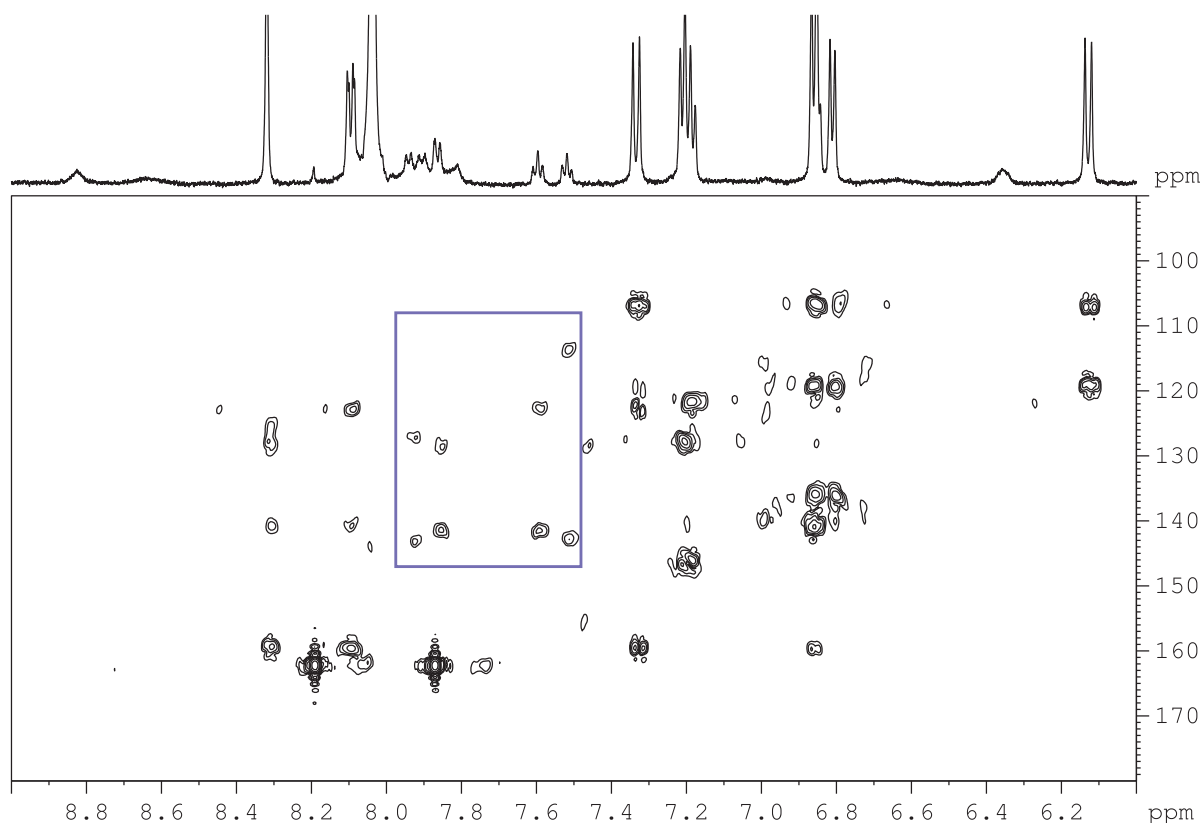


Abbildung 4.55.: Ausschnitt eines HMBC-NMR-Spektrum in DMF- d_7 des Merocyanins **MC 18**. Die für die Zuordnung des Merocyanins **MC 18** genutzten Signale sind im lila Kasten markiert (Spektrum: ABart310 5 und ABart308 4 (^1H -Ausschnitt)).

erschwert und es besteht die Möglichkeit, dass statt der Signale dieser Positionen die Signale der aromatischen Protonen verdeckt sind (Vgl. Abbildung 4.56). Ein Vergleich mit der Zuordnung von RAYMO ET AL., die ein sehr ähnliches Merocyanin/Spiropyran-System untersucht haben, zeigt, dass sie für die protonierte Form ähnliche chemische Verschiebungen (wie in Tabelle 4.18) für die Protonensignale der Brückenpositionen 5 und 6 erhalten, während sie in säurefreien Proben ein Signal bei 6.50 ppm mit 16 Hz Kopplungskonstante einem der olefinischen Protonen zuordnen.^[99] HOBLEY ET AL., die eine zweifach mit Nitrogruppen substituierte Merocyaninverbindung untersuchen, beschreiben für die Brückenprotonen jeweils ein Dublettsignal bei ca. 8.5 und 8.4 ppm ($J=16\text{ Hz}$ in DMSO- d_6).^[166] Des weiteren beschreiben sie, dass bei Austauschversuchen mit D_2O das Signal eines der beiden Protonen (Position 5) verschwindet. Unterstützt wird dieser Austausch bei der Anwesenheit von Säure.^[166] Da in dem hier vorliegenden Merocyanin/Spiropyran-System durch die Substitution synthesebedingt eine Säuregruppe vorhanden ist, könnte es möglich sein, dass in dem vorliegenden Fall der Austausch zwischen Säuregruppe und Proton 5 im Merocyanin **MC 18** so schnell verläuft, dass das Signal sehr breit ist und nicht beobachtet werden kann. Beide Gruppen bezeichnen ihr spektroskopiertes Merocyanin aufgrund der Kopplungskonstante als *trans*.^[99,166] Dadurch erscheint die zunächst getroffene Annahme, dass es sich auch bei dem hier vorliegenden Merocyanin um die *trans*-Form **MC 18** handelt, gerechtfertigt.

Um eine der beiden Isomer-Zuordnungen weiter zu bekräftigen, wurde auf die von ACD Labs mögliche Vorhersage der chemischen Verschiebung zurückgegriffen. Dazu wurde von Patrick Wheeler, ACD Labs, die in Abbildung 4.57 gezeigten Strukturen (*trans*-Betain- und *trans*-Chinoidform (**MC 18**), sowie die

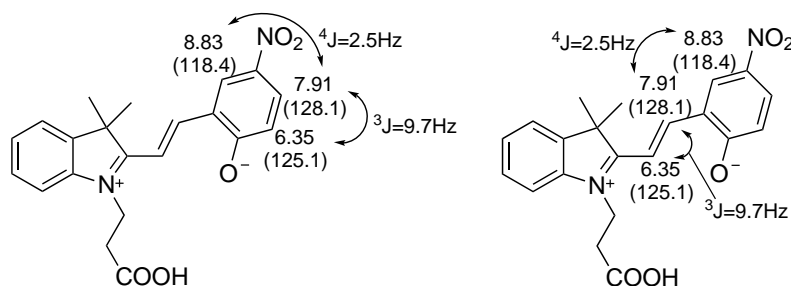


Abbildung 4.56.: Mögliche Zuordnung der aromatischen/olefinischen Protonen im Merocyanin **MC 18** (Die Größe der für die rechte Zuordnung angenommenen Doppelbindungskopplungskonstante $^3J = 9.7$ Hz würde eher einer *cis*-Doppelbindung entsprechen, der Übersicht halber wurde allerdings die *trans*-Form **MC 18** gezeigt). Die chemischen Verschiebungen entsprechen den in DMF- d_7 gemessenen und in Tabelle 4.18 angegebenen chemischen Verschiebungen. Die Kopplungskonstanten sind dem Protonenspektrum ABart303 470 entnommen.

cis-Betainform **MC 27**) hinsichtlich ihrer Protonen- und Kohlenstoff-chemischen Verschiebung untersucht. Das experimentell erhaltene Protonenspektrum stimmt mit den für die jeweiligen Betainstrukturen vorhergesagten Spektren beider Doppelbindungskonformere **MC 18** und **MC 27** weitestgehend überein (vorhergesagte Spektren siehe Anhang A.4.1). Daher kann keine Aussage über die Orientierung der Doppelbindung gemacht werden. Allerdings wird bei dieser Vorhersage das Signal bei 6.78 ppm der Position 11 zugeordnet und die Positionen 5 und 6 sollten eine chemische Verschiebung von 7.65 bzw. 8.18 ppm und eine Kopplungskonstante von 16 Hz für *trans*-**MC 18** aufweisen (*cis*-**MC 27**: 5 = 7.51 ppm, 6 = 7.79 ppm, $J = 12.4$ Hz). Somit wird die Zuordnung aus Tabelle 4.18 bekräftigt. Generell ist die experimentell gefundene chemische Verschiebung von ca. 6.5 ppm und die Kopplungskonstante von 9.6 Hz für zum Sauerstoff para-ständige Protonen des Phenolats typisch.^[167] Die durch ACD Labs getroffene Vorhersage wird von 14 Molekülen (sowohl für *trans*-**MC 18** als auch *cis*-**MC 27**) an Position 11 gestützt und besitzt eine Standardabweichung von ± 0.38 ppm. Somit verfügt sie über eine angemessene Qualität.

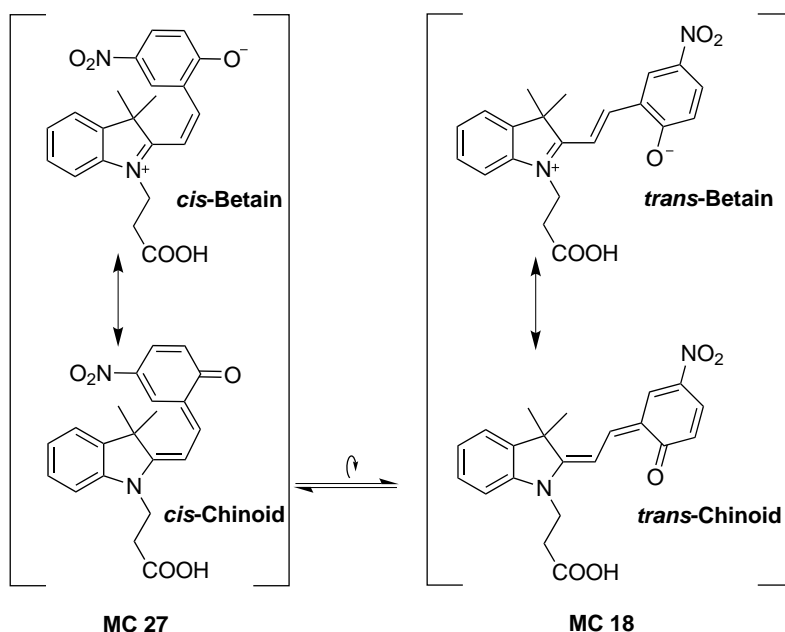


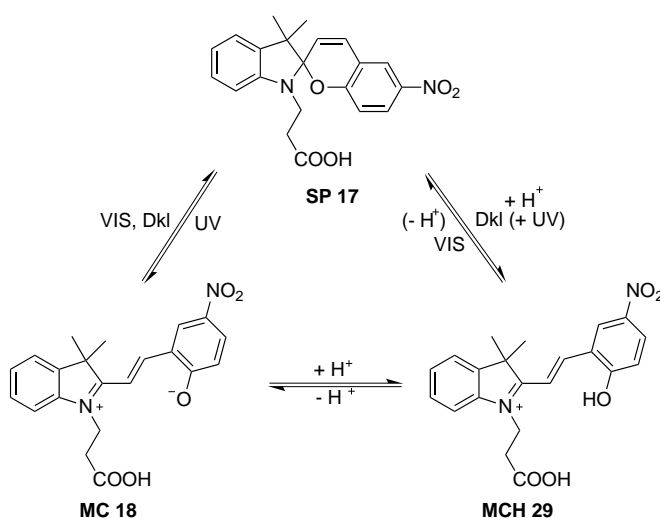
Abbildung 4.57.: Mögliche Strukturen und mesomere Grenzformen der Merocyanine **MC 18** und **MC 27** (Mit ACD Labs wurden die *trans*- und *cis*-Betainformen, sowie die *trans*-Chinoidform berechnet).

Das ebenfalls für die *trans*-Chinoidform von **MC 18** vorhergesagte Protonenspektrum zeigt nur wenig Ähnlichkeit mit den experimentell erhaltenen Spektren. Der durch die mesomere Grenzformeln der *trans*-Chinoid-Grenzformen beschriebene teilweise vorliegende Einfachbindungscharakter der verbrückenden Bindungen ermöglicht die Rotierbarkeit und die Umwandlung der *cis/trans*-Isomere **MC 27/MC 18** ineinander (Abbildung 4.57).^[168–170] In dem hier vorliegenden Fall kann es allerdings sein, dass die Chinoid-Grenzformen ungünstiger sind, zum Beispiel wenn es zu einer Koordination oder Protonierung des Phenols durch die Säuregruppe kommt (Siehe Fußnote ^a an Abbildung 4.54).

Trotz mehrerer Hinweise auf das Vorliegen des *trans*-**MC 18** konnte keine abschließende eindeutige Aussage getroffen werden, da wie erwähnt die Zuordnung der Protonen 5 und 6 im vorliegenden Fall nicht möglich war. Um das fehlende Protonensignal gegebenenfalls zu lokalisieren und eine Zuordnung im besten Fall zu ermöglichen, müsste der Anteil an Merocyanin **MC 18** erhöht werden. Dies ist indirekt über die Zugabe einer starken Säure möglich und wird im folgenden Exkurs erläutert.

4.4.6 Exkurs: Kinetikmessungen bei Säurezugabe

Die in diesem Abschnitt besprochenen Ergebnisse wurden unter anderem zusammen mit zwei Forschungspraktikantinnen (Julia Wack, OC-F2, SoSe 2013; Meike Egert, OC-F2, SoSe 2012) erarbeitet. Das Merocyanin/Spiropyran-Gleichgewicht kann neben photochemischer Anregung auch durch Säure/Base-Zugabe beeinflusst werden (Schema 4.8).^[99] Da aufgrund der geringen Konzentration an Merocyanin **MC 18** eine Zuordnung erschwert wurde, sollte auf diese zweite Schaltungsmöglichkeit zurückgegriffen werden, um die Konzentration des (nun protonierten) Merocyanins zu erhöhen. Gleichzeitig sollte verifiziert werden, ob durch eine Säurezugabe etwas über die Kinetik des Spiropyran/Merocyanin-Systems gelernt werden kann.



Schema 4.8: Anregungsgleichgewichte für das Merocyanin/Spiropyran-System nach RAYMO ET AL..^[99]

Durch Säurezugabe wird zunächst das protonierte Spiropyran **SPH 28** gebildet, dessen Ringöffnung und -schließung schnell gegenüber der NMR-Zeitskala verläuft, sodass für die vorher getrennten Methylsignalen (13/14) ein breites Signal (eventuell auch zwei ineinander laufende Signale, je nach Säurekonzentration) erhalten wird.^[99] Da das protonierte Merocyanin eine höhere Stabilität aufweist, wird das Gleichgewicht

in Richtung **MCH 29** verschoben (Reaktionsgleichung 4.24). Unter der Annahme, dass die Rückreaktion nur unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht erfolgt (VIS), kann die Rückreaktion im dunklen Spektrometer vernachlässigt werden.



Das Geschwindigkeitsgesetz für die säureinduzierte Bildung der Verbindung **MCH 29** kann somit über die Säurekonzentration c_{H^+} ausgedrückt werden (Gleichung 4.25).

$$v = -\frac{dc_{\text{SP}}}{dt} = \frac{dc_{\text{MCH}}}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{SP}} \quad (4.25)$$

Da unter Säureüberschuß gearbeitet wurde, wird angenommen, dass die Säurekonzentration konstant bleibt und wird in die Geschwindigkeitskonstante k_2^* über $k_2^* = k_2 \cdot c_{\text{H}^+}$ eingerechnet. Das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich somit zu einem Gesetz pseudo-erster Ordnung und Formel 4.26.

$$\frac{dc_{\text{MCH}}}{dt} = k_2^* \cdot c_{\text{SP}} \quad (4.26)$$

Wird die Konzentration des Spiropyrans nun durch $c_{\text{SP}} = (1 - \chi_{\text{MCH}}) \cdot c_{\text{Gesamteinwaage}}$ ausgedrückt, da davon ausgegangen wird, dass keine Nebenprodukte etc. entstehen, dann kann Ausdruck 4.27 erhalten werden (, wobei $c_{\text{Gesamteinwaage}}$ konstant ist).

$$\frac{dc_{\text{MCH}}}{dt} = k_2^* \cdot (1 - \chi_{\text{MCH}}) \cdot c_{\text{Gesamteinwaage}} \quad (4.27)$$

Nach Integration von 0 bis Zeitpunkt t und Umformen nach χ_{MCH} gibt Gleichung 4.28 den Umsatz- bzw. Anteils-Verlauf an **MCH 29** wieder (Die verkürzten Umformungsschritte sind im Anhang A.4.2 zu finden).

$$\chi_{\text{MCH},t} = 1 - (1 - \chi_{\text{MCH},0}) \cdot \exp(-k_2^* \cdot t) \quad (4.28)$$

Der Bildungsverlauf von **MCH 29** bei verschiedenen Säurekonzentrationen ist in Abbildung 4.58 dargestellt. Durch einen exponentiellen Fit können die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden (Beispielfit siehe Anhang A.4.2).

Ein höherer Säureüberschuss führt zu einem geringfügig höheren maximalen **MCH 29**-Anteil. Bei einer Auftragung der, durch den Fit an die experimentell ermittelten Umsatz-Zeitverläufe erhaltenen, Geschwindigkeitskonstanten wird deutlich, dass ein linearer Zusammenhang mit Achsenabschnitt zwischen der

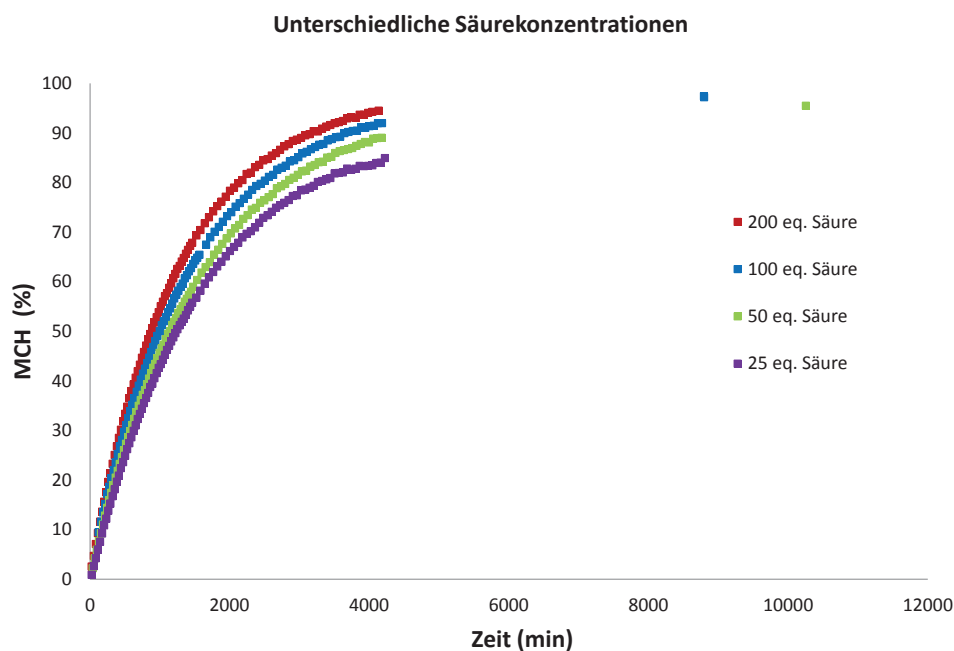


Abbildung 4.58.: Bildungsverlauf von **MCH 29** bei verschiedenen Säurekonzentrationen (eingesetzte Säure = CF_3COOH , Integralbereiche: **SPH 28** = 1.181-1.030 ppm, **MCH 29** = 1.801-1.770 ppm).

Geschwindigkeitskonstanten k_2^* und der Säurekonzentration besteht ($k_2^* = k_2 \cdot c(\text{H}^+)$), Beispielfit siehe Anhang, Abbildung 4.59). Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass eine säurekonzentrationsabhängige Kinetik vorliegt. Die zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte Annahme, dass es sich um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handelt, darf somit nicht getroffen werden.

WOJTYK ET AL., die ein sehr ähnliches Spiropyran/Merocyanin-System untersucht haben, erklären diesen Befund durch das Auftreten eines vorgeschalteten Gleichgewichts zwischen dem protonierten Spiropyran **30** und dem ungeladenen Spiropyran **11** (Schema 4.9).^[171] Diese protonierte Spiropyranform **30** hemmt die Bildung des protonierten Merocyanins **31**, so dass es zu konkurrierenden Reaktionen kommt. WOJTYK ET AL. geben außerdem an, dass es sich bei der protonierten Spiropyranform **30** um eine am Stickstoff protonierte Spezies handelt, spektroskopische Anhaltspunkte konnten sie allerdings nicht finden.^[171]

Da es sich, anders als zunächst angenommen, um keine Reaktion pseudo-erster Ordnung handelt und die chemische Verschiebungen des protonierten Merocyanins stark von der unprotonierten Form abweichen, kann kein Vergleich dieser Kinetik bzw. dieser Zuordnung mit der unprotonierten Form getroffen werden.

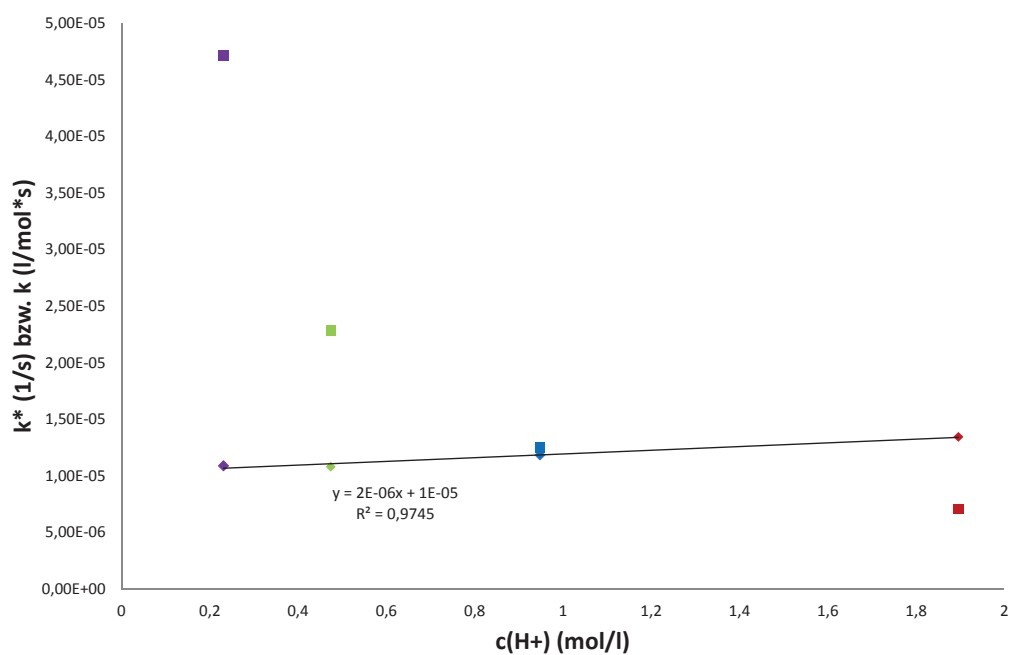
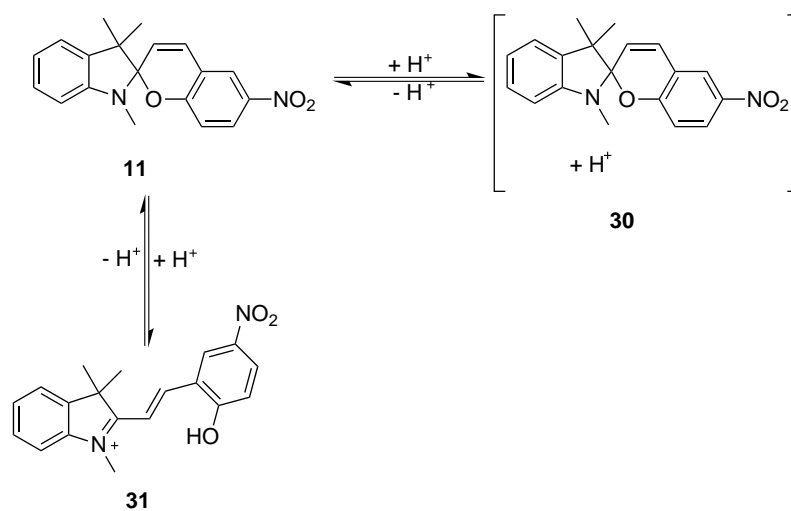


Abbildung 4.59.: Auftragung von k_2^* (Raute) bzw. k_2 (Quadrat) gegen die Säurekonzentration.



Schema 4.9: Reaktionsschema bei Protonierung nach WOJTYK ET AL..^[171]

4.4.7 Diskussion und Zusammenfassung

Obwohl nicht alle Protonensignale der Merocyaninform **MC 18** zugeordnet oder überhaupt erkannt werden konnten, lässt sich über die Integration der Methyl-Protonen-Signale im Vergleich zu den Methylsignalen des Spiropyrans **SP 17** der Anteil des Merocyanins ausrechnen. Durch den Gleichgewichtsanteil in verschiedenen konzentrierten Proben konnte letztlich der Extinktionskoeffizient für **MC 18** ermittelt werden. Hierüber lassen sich nun UV/VIS-Spektren quantitativ auswerten, was zu einem maximal anregbaren Anteil von 40% **MC 18** führt ($c = 0.05 \text{ mg/mL}$ in DMSO).

Der maximal erhaltene Anteil bei NMR-Proben bei ca. 0.3 gew% **MC 18/SP 17** in DMSO- d_6 beträgt bei einer Bestrahlung außerhalb des Spektrometers um die 12% und bei einer Bestrahlung im Spektrometer maximal 7%. Diese große Diskrepanz zu den UV/VIS-Werten muss auf den großen Konzentrationsunterschied (Faktor 100) und die damit zusammenhängende optische Dichte der Proben zurückzuführen sein. Zum Teil wird auch bei den Bestrahlungen im Spektrometer ein bei niedrigerer Konzentration höherer Anteil des Merocyanins gefunden (Abbildung 4.47). Da allerdings bei niedrigerer Konzentration schlechtere Signal-Rausch-Werte für die Methylsignale erhalten werden, steigt dementsprechend der Fehler der Integrale an (Geschätzter relativer Fehler: bis zu 50% des Merocyaninanteils). Diese großen Fehler und der große Konzentrationsunterschied zwischen UV/VIS- und NMR-Messungen können die Abweichung des Anteilswerte erklären und relativieren.

Dass die Messungen miteinander vergleichbar sind, wird dadurch verdeutlicht, dass der Verlauf der thermischen Rückreaktion für alle Bestrahlungsquellen und Spektroskopiearten ähnlich ist. Auch die Werte der extrahierten Geschwindigkeitskonstanten liegen in der gleichen Größenordnung (Tabelle 4.17). Die Abweichungen der Geschwindigkeitskonstanten voneinander rühren wahrscheinlich ebenfalls von der fehlerhaften Integration her. Insgesamt wird das niedrige Signal-Rausch-Verhältnis der zu integrierenden Signale als Hauptfehler der Messungen und folgenden Berechnungsschritte erachtet. Konzentrationsunterschiede sollten keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante haben, da davon ausgegangen wird, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Diese Annahme erscheint gerechtfertigt, da kein Trend in den extrahierten Geschwindigkeitskonstanten hinsichtlich der Konzentration erkennbar ist.

Ein großer Unterschied zwischen den Bestrahlungseinheiten bietet die eingebrachte Leistung der verschiedenen Bestrahlungsquellen und -methoden. Während die LEDs nur Licht in einem kleinen Wellenlängenbereich emittieren, sendet die UV-Lampe in einem sehr breiten Wellenlängenbereich (320-400 nm) Licht aus. Dies könnte neben der höheren Leistung im Vergleich zu den LEDs auch ein Grund für den höheren Umsatz bei der Bestrahlung außerhalb des NMR-Spektrometers sein. Durch den Einsatz spezieller UV-LEDs könnte zumindest versucht werden, die Leistung des LED-Lichts weiter zu erhöhen und an die außerhalb der Spektrometers erreichbaren 12% an **MC 18** anzuknüpfen.

Ein Austausch des Glasfaserkabels (BFH48-1000, Thorlabs) zu einem Glasfaserkabel, welches eine bessere UV-Licht-Transmission zeigt, erscheint - trotz starker Lichtabsorbanz der genutzten Kabel - wenig erfolgsversprechend. Da sich durch die Materialänderung auch andere Spezifikationen des Glasfaserkabels ändern, wird der vermeintliche Leistungsgewinn direkt wieder eingebüßt.^[172] Der Wechsel hinzu einem leistungsstärkeren Flüssiglichtleiter bietet neben dem Kostenaspekt auch Probleme hinsichtlich der Sandbestrahlung und Einbringen in das NMR-Spektrometer.

Durch Lösungsmittelwechsel und Temperaturniedrigung konnte ein höherer Anteil an Merocyanin (von bis zu 20%) erhalten werden, dies ist vor allem auf die Verlangsamung der thermischen Rückreaktion zurückzuführen. Hierdurch wurde das Messen von 2D-NMR-Spektren (HSQC, HMBC) möglich, die zum Teil zur Zuordnung des Merocyanins **MC 18** eingesetzt werden konnten. Die erhaltenen Protonen und Kohlenstoff chemischen Verschiebungen der Merocyaninform konnten mit vorhergesagten Verschiebungen verglichen und ein Indiz für das Vorherrschen der Betainstruktur gefunden werden. Eine Diskriminierung zwischen *cis*-**MC 27** oder *trans*-Merocyanin **MC 18** konnte allerdings nicht zweifellos getroffen werden.

Auch ohne vollständige Zuordnung konnten kinetische Untersuchungen vorgenommen und durch Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge die direkte Reaktion des **SP 17/MC 18** Gleichgewichts beobachtet werden. Durch diese Informationen und Erfahrungen mit dem Vorläufermodellsystem **SP 17/MC 18** und in Verbindung mit Bestrahlungseinheiten im NMR-Spektrometer ist auch die Untersuchung von Polymeren mit Spiropyran-Einheiten denkbar. Erste Messungen in diese Richtung werden zur Zeit von Jonas Kind, AK Thiele, vorgenommen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Forschungsergebnisse in den Bereichen der Strukturaufklärung und des Reaktionsmonitorings vorgestellt. Dafür wurden neben klassischen NMR-Methoden auch neuartige NMR-Methoden und -Geräte eingesetzt.

Aussagen zur Lösungskonformation des Triazols **13** konnte aufgrund molekularer Flexibilität und/oder unzureichender Anzahl an experimentellen Daten nicht ermittelt werden. Es gibt allerdings Hinweise aus NOE- und RDC-Daten, dass es sich um eine dem Konformer 8 (Abbildung 5.1) ähnelnde Struktur handelt. Zum einen weisen NOE-Kontakte auf eine räumliche Nähe der Protonen H4 und Hy3 sowie der Protonen Hy1 und Hx1 hin. Zum anderen entsprechen die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten des Galactose-Rings X, den erwarteten Kopplungskonstanten für eine Sesselkonformation des selbigen. Keine der 213 berechneten Strukturen für das Triazol **13** zeigen eine Bootkonformation des Rings X. Anders verhält es sich für den Fucose-Ring Y, hier ist die Bootkonformation eine der berechneten Strukturen und kann weder durch die erhaltenen RDC-Daten noch durch $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten ausgeschlossen werden.

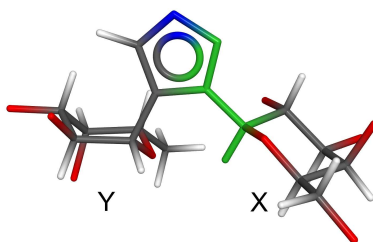


Abbildung 5.1.: Konformer 8 mit dem zu bestimmenden Diederwinkel in grün (Zur besseren Übersicht sind die Schutzgruppen in dieser Ansicht nicht sichtbar).

Die Größe des grün eingezeichneten Diederwinkels kann, obwohl die NOE-Daten Hinweise geben, nicht durch RDC-Daten bestätigt, aber auch nicht entkräftet, werden. Aufgrund der freien Rotation um die N1-Cx1-Bindung oder der Unbestimmtheit des Rings X durch die fünf RDCs für Ring X, kann hier keine Aussage getroffen werden. Um die Struktur vollends und verlässlich aufzuklären, müssten neue NOE- und RDC-NMR-Messungen vollzogen werden. Um die Strukturinformationen dann auf das entschützte vermutete Wirkstoffmimetikum **14** zu überführen, müssten ebenfalls NOE- und RDC-Experimente für diese Verbindung gemessen werden. Es ist zu vermuten, dass durch die Entschützung das Molekül **14** über eine noch höhere molekulare Flexibilität als das Triazol **13** verfügt und dies zu Problemen bei der NOE- und RDC-Interpretation führen kann.

Die Strukturen der betrachteten kinetischen Systeme sind zwar (weitestgehend) bekannt, ihre Untersuchung aber nicht minder spannend oder hilfreich. Durch die in Abschnitt 4.2 beschriebene kinetische Betrachtung der gesamten RCM-Reaktion konnte die Umsatzdiskrepanz zwischen schnell und langsam initiiierenden Präkatalysator geklärt werden.^[64] So verläuft die Aktivierung der Präkatalysatoren mit elektronenziehenden Gruppen (**19(NO₂)**) sehr viel schneller als für mit Elektronendonatoren substituierte Präkatalysatoren (**19(NEt₂)**). Allerdings ist ihre Deaktivierung auch effektiver, da hier neben der für

langsam initiiierende Präkatalysatoren relevanten unimolekularen Deaktivierung auch die bimolekulare Deaktivierung an Anteil gewinnt. Obwohl alle betrachteten Präkatalysatoren die gleiche aktive Spezies durchlaufen, äußert sich ihr unterschiedliches Verhalten während der Aktivierung und Deaktivierung in den Umsatz-Zeitkurven deutlich (Abbildung 5.2). Langsam-initiiierende Präkatalysatoren zeigen eine langsame Steigung bei kurzen Zeiten, aber ihr maximaler Endumsatz liegt über dem der schnell initiiierenden Präkatalysatoren. Dieses Verhalten muss nun bei dem Design neuer Katalysatoren berücksichtigt werden, da höhere Konzentrationen an den sonst präferierten schnell initiiierenden Katalysatoren benötigt werden, um den gleichen Endumsatz zu erreichen.

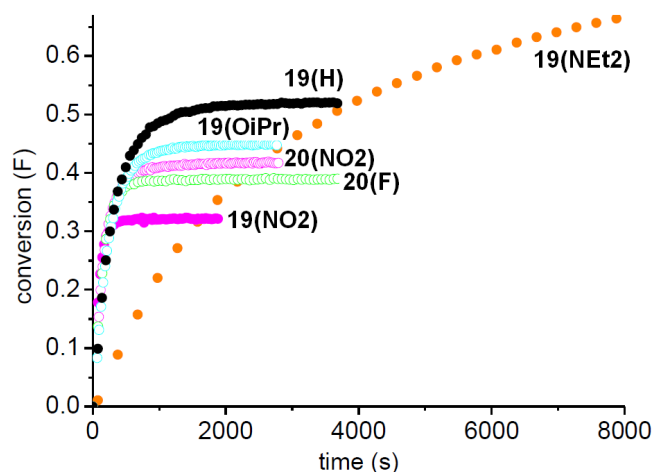


Abbildung 5.2.: Umsatz-Zeitverläufe von RCM-Reaktionen von NBoc6 mit verschiedenen Präkatalysatoren ($c(\text{NBoc6}) = 0.1 \text{ mol/L}$, 200 ppm, 303 K).^[64]

Das Zusammenspiel zwischen den Teilschritten der RCM-Reaktionen ist zwar sehr komplex, doch ihre Beobachtung durch ^1H -NMR-Spektren vergleichsweise einfach. Durch zeitlich versetzt aufgenommene *Singlescan*-NMR-Spektren lässt sich die RCM-Reaktion von DEDAM auch an einem Benchtop-NMR-Spektrometer verfolgen. Trotz der geringeren Sensitivität im Vergleich zum Hochfeld-NMR-Spektrometer besitzt das Benchtop-Gerät einen entscheidenden Vorteil. Die Totzeit, also die Zeit zwischen Initiierung der Reaktion und der ersten Messung, kann durch den Wechsel an das kostengünstigere Benchtop-Spektrometer durch schnellere Probeninjektion und einfachere Handhabung halbiert werden. Die aus den Umsatz-Zeitkurven erhaltenen kinetischen Parameter weisen dabei die gleiche Größenordnung auf wie die aus den Hochfeld-NMR-Daten erhaltenen. Allerdings ist bei den 42 MHz-NMR-Messungen die Auswertemethode mit Bedacht zu wählen, da schon kleine Änderungen Auswirkungen auf die Geschwindigkeitskonstanten haben können. Durch den Einsatz der kostengünstigeren Variante des Benchtop-NMR-Spektrometers werden ähnliche Ergebnisse erzielt wie durch das Hochfeld-NMR-Spektrometer, bei gleichzeitiger einfacherer Handhabung, die auch von Studenten im Grundstudium durchgeführt werden kann.^[173]

Bei konzentrationskritischen Proben und/oder Proben, die spezielle Messverfahren benötigen, wie Wasserunterdrückung, ist der Einsatz von Hochfeld-NMR-Spektrometern unumgänglich. Zwar ist die Anteilsdifferenz, die durch Bestrahlung mit UV-Licht erhalten werden kann, für das photochrome System der Azobenzole vergleichsweise hoch, allerdings ist die Gesamtkonzentration der *cis/trans*-4-PAM-Proben aufgrund der geringen Löslichkeit in Wasser gering. Trotzdem konnte durch NMR-Messungen die Gleichge-

wichtszusammensetzung der *cis/trans*-4-PAM-Proben bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen bestimmt werden. Dadurch konnten die UV/VIS-Messungen von Dipl.-Ing. (FH) Michael Korbus quantitativ ausgewertet werden. Außerdem war eine Übertragung auf an Biomoleküle gebundene Azobenzolgruppen möglich.^[121] Die in wässrigen Lösungen auftretende Hydrolyse kann bei der Kupplung des Azobenzols an das Biomolekül weitestgehend ausgeschlossen werden, da sich hierbei hauptsächlich nur das hydrolyse-stabilere *cis*-4-PAM **16** in Lösung befindet (Abbildung 5.3). Trotzdem ist die Betrachtung der Hydrolyse interessant, gerade auch weil sie in der Literatur nur am Rande behandelt wird.

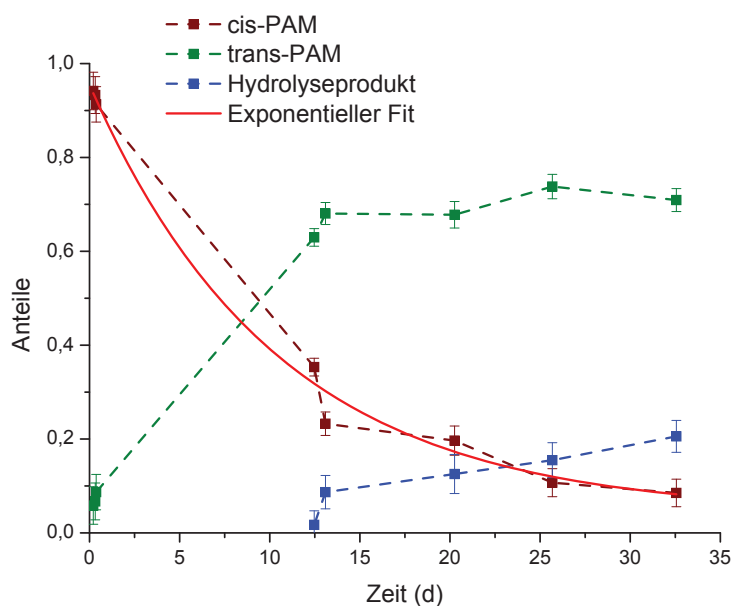


Abbildung 5.3.: Abnahme des *cis*-4-PAM **16** in 80% DMSO- d_6 und 20% D_2O .

Bei einem Wechsel des photochromen Systems mit längeren Halbwertszeiten, wie dem Azobenzol **15/16**, hinzu einem photochromen System mit Halbwertszeiten in Minutenbereichen, wie dem Spiropyran **SP 17**, erhöht sich der Fehler, der durch die Totzeit für die Bestrahlungen außerhalb des Spektrometers entsteht. Ein Wechsel zu Bestrahlungssystemen innerhalb des Spektrometers werden notwendig. Ein Vergleich zweier Bestrahlungssysteme (Laser- und LED-basierend) zeigt, dass beide Bestrahlungsmethoden vergleichbare Werte für den Maximalanteil an Merocyanin **MC 18** liefern. Während der auf LED-basierende Aufbau kostengünstig ist, benötigt die Laser-Bestrahlungseinheit kontinuierliche Kühlung und eine komplizierte optische Bank zusätzlich zu den ebenfalls höheren Anschaffungskosten des Lasers selbst. Darüber hinaus ist bei dem vom AK Gschwind entwickelten LED-Aufbau der Austausch der LEDs und somit die Bestrahlung einer Probe mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge möglich.^[117] Die Bestrahlung der Proben außerhalb des Spektrometers führt zwar mit 12% an **MC 18** zu einem höheren Anteil an Merocyanin. Hierbei ist allerdings die Aufbaureaktion nicht direkt beobachtbar, wie es bei den Bestrahlungen im NMR-Spektrometer möglich ist. Für photochrome Systeme mit relativ kurzen Halbwertszeiten - wie für das **SP 17/MC 18**-System - kommt es zudem zu einer starken Fehlerbehaftung des maximalen **MC 18**-Anteils, da die Totzeit groß in Bezug auf die Halbwertszeit ist und die metastabile Form (einem exponentiellen Abfall folgend) schon merklich in die Ausgangsform zurückreagiert haben könnte. Die

über alle Bestrahlungsmethoden erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind trotz des unterschiedlichen Bestrahlungsvorgehens vergleichbar.

Sollen zusätzlich noch konzentrationskritische Proben wie das von Dr. Helge Schenderlein synthetisierte **SP 17**-Copolymer NMR-spektroskopisch untersucht werden,^[100] dann ist eine Bestrahlung im Spektrometer unumgänglich. Nur so kann das Erreichen des photostationären Zustand überprüft und die Temperatur zur stabileren Messung des Systems angepasst werden. Daher wird im AK Thiele von M.Sc. Jonas Kind zur Zeit eine auf dem Regensburger System basierende LED-Bestrahlungseinheit aufgebaut.

Durch die vorliegenden Ergebnisse konnten verschiedene Fragestellungen geklärt werden, so lassen sich die UV/VIS-Spektren beider photochromer Systeme nun quantitativ auswerten. Die Rolle der Hydrolyse im Falle des 4-PAM bzw. der Säurekinetik für das **SP 17/MC 18**-System wurde erkannt und ihre Wichtigkeit für die Kinetik der photochromen Systeme eingeordnet. Ein Aufbau zu einer weiterführenden Untersuchung dieser und darauf aufbauender photochromer Systeme und Materialien ist zur Zeit im AK Thiele in Arbeit. Im Falle der RCM-Kinetiken konnten neue kinetische Daten über alle Teilschritte der Metathesereaktion erhalten werden, diese komplettieren das bisherige Bild der RCM-Kinetik und sollten bei der Synthese neuer Katalysatoren in Betracht gezogen werden.

6 Experimententeil

6.1 Allgemeines

Wenn nicht anders angegeben wurden die NMR-Spektren an einem Bruker Avance III 600.4 MHz Spektrometer mit TBI-Probenkopf mit selektiver ^{31}P -Spule und z-Gradienten aufgenommen. Für die ^1H -Spektren wurde, sofern nicht anders angegeben, das Standard-zg-Pulsprogramm aus der Bruker Pulsbibliothek eingesetzt.

Etwaige Angaben zu den jeweiligen Bestrahlungseinheiten erfolgt direkt in den jeweiligen Unterkapiteln.

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die NMR-Proben in 5 mm NMR-Röhrchen der Firma Wilmad Labglass gemessen.

6.1.1 Chemikalien und Substanzen

Die eingesetzten Analyten (Triazol **13** und Spiropyran **SP 17**) wurden von Claudine Schlemmer (AK Opatz) bzw. von Dr. Helge Schenderlein (ehemals AK Biesalski) nach den angegebenen Synthesewegen hergestellt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.^[108,119] 4-PAM wurde von Alfa-Aeser bezogen, vom AK Meyer-Almes, FH Darmstadt, bereitgestellt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Diethyldiallylmalonat (DEDAM) wurde für die Messungen cw-vt-XXX von Dr. Vasco Thiel (ehemals AK Plenio) nach der gängigen Methode hergestellt und destilliert.^[174] Für die weiteren Messungen wurde DEDAM von Sigma-Aldrich bezogen, destilliert und auf Molsieb (4 Å) gelagert.

Die Katalysatoren für die RCM-Reaktionen wurden von Dr. Vasco Thiel (ehemals AK Plenio) hergestellt.^[10,175–178] Die restlichen in RCM-Reaktionen eingesetzten Edukte wurden ebenfalls von Dr. Vasco Thiel nach der gängigen Literaturvorschrift synthetisiert.^[147]

Als NMR-Lösungsmittel wurden folgende deuterierte Lösungsmittel ohne weitere Aufbereitung eingesetzt: CDCl_3 (99.8%), KOD (als 30%ige Lösung in D_2O), CF_3COOD (99.5%) von Merck, CD_2Cl_2 (99.9%, EurisoTop), $\text{DMSO}-d_6$ (99.8% Euriso Top), D_2O (99.9%, Deutero), DCl (als 20 w%ige Lösung in D_2O , Acros) sowie $\text{DMF}-d_7$ (von Deutero). Toluol- d_8 (99.6%, Deutero) wurde für die Kinetikmessungen mit Calciumhydrid gekocht, destilliert und über Molsieb (4 Å) gelagert.

6.2 Triazol Proben

Während die Probe **cw001iso** sowohl an einem Bruker DRX500 Spektrometer als auch an dem Standard-Spektrometer (Siehe Abschnitt 6.1) gemessen wurde, wurden die restlichen isotropen und anisotropen Proben nur an letzterem vermessen.

6.2.1 Isotrope Proben

cw001iso

5 mg des Triazols **13** werden in 0.75 mL CD_2Cl_2 gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt.

cw001iso3

13.0 mg des Triazols **13** werden in 1.2314 g CDCl_3 gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt.

6.2.2 Anisotrope Proben

cw001aniso

66.7 mg PBLG wird mit 14.6 mg Triazol **13** in 608.3 mg CD_2Cl_2 in einem NMR-Röhrchen gelöst und mit einer $\text{DMSO}-d_6$ -Kapillare versehen. Die Lösung enthält $\approx 10\%$ Polymer pro Lösungsmittel. Anschließend wird die Probe in der Zentrifuge bei 1000 RPM homogenisiert. Der Probe wird erneut CD_2Cl_2 zugefügt oder durch Zentrifugieren entfernt, bis die Alignment-Eigenschaften geeignet erscheinen. Schließlich enthält die Probe insgesamt 0.6624 g CD_2Cl_2 (9.0% PBLG) bei einem Deuteriumsplitting von 110 Hz und wird abgeschmolzen. Die Probe wurde vermessen, allerdings wurde der Analyt zu stark orientiert, was in breiten und schwachen Signalen resultierte. Die aufgenommenen NMR-Spektren sind auf der CD im Anhang zu finden.

cw001aniso2

49.3 mg PELG wird mit 19.4 mg Triazol **13** in 623.3 mg CDCl_3 in einem NMR-Röhrchen gelöst und mit einer $\text{DMSO}-d_6$ -Kapillare versehen. Das Gemisch enthält 7.1% PELG pro Lösungsmittel. Anschließend wird das Gemisch in der Zentrifuge bei 1000 RPM homogenisiert. Durch den Zusatz von CDCl_3 bzw. das Abzentrifugieren wird versucht geeignete Alignment-Eigenschaften einzustellen, was für diese Probe allerdings nicht gelang (Deuteriumsplitting zwischen 370-500 Hz bei 6.7-8.0% PELG). Die trotzdem aufgenommenen NMR-Spektren sind auf der CD im Anhang zu finden.

cw001aniso3

Ein PDMS-Stick erhalten von Prof. Dr. B. Luy (80 kGy, Durchmesser 4 mm) der Länge 1,4 cm wird vorsichtig aus dem Schlauch entfernt und in flüssigen Stickstoff eingefroren. Anschließend wird er im gefrorenen Zustand in ein NMR-Röhrchen überführt und mit einem Glasstab vorsichtig aber schnell nach ganz unten im Röhrchen geschoben. Über 6 Monate wird der Polymer-Stick in CDCl_3 gequollen (Deuteriumsplitting 37 Hz).

12.0 mg Triazol **13** wird in 0.4803 g CDCl_3 gelöst und über das Gel geschichtet. Nach mehreren Wochen sind in ^1H -NMR-Spektren neue dem Triazol zugeordnete Signale sichtbar. Die aufgenommenen NMR-Spektren sind auf der CD im Anhang zu finden.

6.3 Kinetische Untersuchung von RCM-Reaktionen

Die Zeitabstände zwischen den einzelnen für die Kinetiken aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren wurden konstant gehalten und betragen minimal 30 s für die Reaktionen am 600 MHz-NMR-Spektrometer mit **19**(NO₂)-Präkatalysator, somit konnte die T_1 -Relaxation des Substrats und des Produkts gewährleistet werden (Beispiel- T_1 -Messungen ergeben $T_1 < 5$ s für DEDAM und Produkt am 600 MHz-Spektrometer, siehe Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1.: T_1 -Werte für DEDAM und das RCM-Produkt am 600 MHz-Spektrometer in Toluol- d_8 .

Verbindung	^1H chemische Verschiebung (ppm)	T_1 (s)
DEDAM ^a	5.75	4.07
DEDAM ^a	5.03	2.77
DEDAM ^a	3.98	3.42
DEDAM ^a	2.81	1.66
DEDAM ^a	0.98	3.06
RCM-Produkt ^b	5.42	4.95
RCM-Produkt ^b	3.13	2.38

^a Die T_1 -Werte für DEDAM wurden bei einer reinen DEDAM-Probe in Toluol- d_8 gemessen.

^b Die T_1 -Werte für das RCM-Produkt wurden bei einer Probe mit einem Gemisch aus DEDAM und RCM-Produkt in Toluol- d_8 gemessen, daher gibt es auch nur zwei auswertbare Signale, der Rest ist überlagert.

Die von Dr. Ernesto Danieli am 42 MHz-Spektrometer ermittelten T_1 -Werte für DEDAM und Produkt betragen < 2.5 s (DEDAM: Triplet bei ca. 1 ppm, 2.4 s; Produkt: 3.1 ppm, 1.9 s).^[179] Die Zeitabstände zwischen den ^1H -NMR-Spektren am 42 MHz-NMR-Spektrometer wurden auf 15 s konstant gehalten, um vollständige Relaxation zu gewährleisten.

6.3.1 Kinetiken am 600 MHz-Spektrometer

Der Inhalt dieses Abschnitts ist bereits veröffentlicht:

V. Thiel, K.-J. Wannowius, C. Wolff, C. M. Thiele, H. Plenio, „Ring-Closing Metathesis Reactions: Interpretation of Conversion-Time Data“, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 16403–16414, DOI 10.1002/chem.201204150.

Die jeweiligen Maßlösungen und Proben wurden von Dr. Vasco Thiel hergestellt. Das Gesamtprobenvolumen betrug 0.6 mL. Dafür wurde die Katalysator-Maßlösung vorgelegt, Toluol- d_8 hinzugefügt und zum Starten der Reaktion das Edukt zugespritzt.

Um die verschiedenen Einflüsse auf die RCM-Reaktion zu untersuchen, wurden verschiedene Edukte, Katalysatoren, Konzentrationen und Temperaturen benutzt bzw. eingestellt. Zur Aufnahme und Erstellen der Spektren wurde das von M.Sc. Lukas Kaltschnee, AK Thiele, entwickelte Makro parser eingesetzt. Die ^1H -Spektren wurden als *Singlescan*-Messungen aufgenommen.

6.3.2 Proben und Kinetiken am 42 MHz-Spektrometer

Die Kinetiken wurden an einem Magritek Spinsolve 42 MHz-Spektrometer als RM-Datensatz (Reaktionsmonitoring) aufgenommen. Erste Vorarbeiten und Messungen wurden in der Magritek Niederlassung in Aachen mit Dr. Ernesto Danieli durchgeführt. Die Zeit zwischen den *Singlescan*- ^1H -Spektren wurde auf 15 s eingestellt ($a_{\text{qu}}=6.554\text{ s}$). Ein Datensatz enthält 500 Spektren, wobei nur die ersten 300 Spektren ausgewertet wurden.

Das Gesamtprobenvolumen beträgt 0.4 mL, wobei zuerst Katalysator-Lösung und Toluol- d_8 vorgelegt wurde und anschließend DEDAM-Maßlösung zum Starten der Reaktion außerhalb des Spektrometers zugespritzt wurde (5 mm NMR-Röhrchen im Spinner). Das NMR-Röhrchen wurde mit einem Deckel 1mal geschüttelt, dann ein Deckel mit Loch aufgesetzt und das NMR-Röhrchen in das Spektrometer überführt. Die genauen Volumina und Totzeiten (Zeit zwischen Injektion und dem 1. Spektrum) sind Tabelle 6.2 zu entnehmen.

DEDAM-Maßlösung

387 μL DEDAM werden in einem 5 mL Messkolben mit Toluol- d_8 auf 5 mL aufgefüllt (0.32 mol/L).

19(H)-Katalysator-Maßlösung

3.02 mg **19(H)**-Katalysator werden in einem 2 mL Messkolben mit Toluol- d_8 auf 2 mL aufgefüllt ($2.39 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

Tabelle 6.2.: Kinetiken am 42 MHz-Spektrometer.

Zeile	Volumen 19(H)-Kat.-Lösung (μL)	Volumen Toluol- d_8 (μL)	Volumen DEDAM-Lösung (μL)	Konz. DEDAM (mol/L)	Beladung I	Totzeit (s)	Kinetikname
1	17	258	125	0.1	1000	18	cw005_kin30
2	75	200	125	0.1	4500	41	cw005_kin31
3	8	267	125	0.1	500	35	cw005_kin32
4	50	225	125	0.1	3000	104 ^a	cw005_kin33
5	50	225	125	0.1	3000	35	cw005_kin34
6	100	50	250	0.2	3000	35	cw005_kin35
7	150	-	250	0.2	4500	33	cw005_kin36
8	33	117	250	0.2	1000	31	cw005_kin37
9	17	133	250	0.2	500	34	cw005_kin38

^a Bei dieser Kinetik handelt es sich um eine Vergleichskinetik, die am 600 MHz-NMR-Spektrometer durchgeführt wurde.

6.4 4-PAM Proben und Kinetiken in unterschiedlichen Lösungsmitteln

6.4.1 NMR-Parameter und UV-Lampe

Zum Beleuchten wurde eine UV-Lampe mit UV-A Röhre (366 nm, Blacklite 350, Sylvania England) von AK Meyer-Almes, FH Darmstadt, und eine Blaulichthandlampe (Decospot LED, 1 W, E14, Blue 12°, 50-60 Hz, 465 nm) verwendet.

Lichtempfindliche Proben wurden in 5 mm NMR-Röhrchen aus Braunglas der Firma Wilmad Labglass gemessen.

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die NMR-Spektren bei 300 K aufgenommen, nachdem auf das ^2H -Signal des Lösungsmittels ($\text{DMSO}-d_6$) gelockt und automatisch geshimmt wurde. Vor jeder Spektrenaufnahme wurde zunächst ein *Singlescan*- ^1H -NMR-Spektrum zur Shimkontrolle aufgenommen. Tabelle 6.3 gibt die standardmäßig eingesetzten NMR-Parameter an.

Tabelle 6.3.: NMR-Parameter für die Messungen von 4-PAM.

NMR-Parameter	Wert
P1 (μs)	9.25
D1 (s)	30
aq (s)	4.00
D31 ^a (s)	3600
NS	128

^a Der NMR-Parameter D31 gibt im Pulsprogramm zg_d31 das Delay an, das zwischen den einzelnen Experimenten gewartet werden soll. Ansonsten gleicht das Pulsprogramm dem Standardprogramm zg aus der Bruker Library.

Die D1-Werte wurden zwischen den einzelnen Scans der Protonenspektren minimal auf 30 s eingestellt, um möglichst die Relaxation der beteiligten Spezies zu gewährleisten. Die gemessenen T_1 -Werte für *trans*-PAM liegen unter 4.7 s (Tabelle 6.4). Aufgrund der geringen Konzentration und der dadurch notwendigen Wasser- bzw. Lösungsmittelunterdrückung konnte für die beiden Hydrolyseverbindungen und das *cis*-PAM keine T_1 -Werte gemessen werden.

Tabelle 6.4.: T_1 -Werte für das *trans*-4-PAM in $\text{DMSO}-d_6$ am 600 MHz-Spektrometer.

^1H chemische Verschiebung (ppm)	T_1 (s)
8.01	2.68
7.91	2.86
7.60	2.48
7.19	4.64

6.4.2 Probenpräparation

Folgende Proben wurden von M.Sc. Jonas Kind, AK Thiele, im Rahmen eines Vertiefungspraktikums hergestellt und unter Aufsicht NMR-spektroskopisch untersucht.

Stammlösung 4-PAM

Aus 1,39 mg (5 μmol) 4-PAM in 2,5 mL DMSO- d_6 wird eine 2 mM Stammlösung hergestellt.

CW-JK-001a bis 003a; unbelichtete Proben

Um drei Proben der 4-PAM-Konzentration von 100 $\mu\text{mol/L}$ zu erhalten, werden 25 μL der 4-PAM-Stammlösung in ein NMR-Röhrchen vorgelegt und mit einem DMSO- $\text{d}_6/\text{D}_2\text{O}$ -Gemisch aufgefüllt, so dass das Endvolumen 500 μL entspricht (siehe Tabelle 6.5, es wird von einer Addition der Volumina ausgegangen).

Tabelle 6.5.: Mischungsvolumina von DMSO- d_6 und D_2O , unbelichtete 4-PAM-Proben.

Probennr.	Volumenanteil DMSO- d_6 (%)	Volumen DMSO- d_6 (μL)	Volumen D_2O (μL)
CW-JK-001a	100	475	0
CW-JK-002a	90	425	50
CW-JK-003a	80	375	100

CW-JK-001b bis 003b; belichtete Proben

Um drei Proben der 4-PAM-Konzentration von 100 $\mu\text{mol/L}$ zu erhalten, werden 25 μL der 4-PAM-Stammlösung in ein Schnappdeckelgläschen vorgelegt und mit einem DMSO- $\text{d}_6/\text{D}_2\text{O}$ -Gemisch aufgefüllt, so dass das Endvolumen 500 μL entspricht (siehe Tabelle 6.6, es wird von einer Addition der Volumina ausgegangen).

Tabelle 6.6.: Mischungsvolumina von DMSO- d_6 und D_2O , belichtete 4-PAM-Proben.

Probennr.	Volumenanteil DMSO- d_6 (%)	Volumen DMSO- d_6 (μL)	Volumen D_2O (μL)
CW-JK-001b	100	475	0
CW-JK-002b	90	425	50
CW-JK-003b	80	375	100

Nach der Probenherstellung werden die Lösungen jeweils 30 Min. auf einem Uhrglas bei einer Wellenlänge von 366 nm bestrahlt und anschließend in braune NMR-Röhrchen überführt.

CW-JK-004

Um eine Probe mit einer Konzentration von 300 $\mu\text{mol/L}$ zu erhalten, werden 75 μL der 4-PAM-Stammlösung in ein NMR-Röhrchen vorgelegt und mit 325 μL DMSO- d_6 und 100 μL D_2O aufgefüllt (Volumenanteil an DMSO- d_6 von 80 %).

Um die gleichen Probenbedingungen wie für belichtete Proben zu generieren, wird die Lösung für 25 Min. auf einem Uhrglas gelagert, bevor sie in ein NMR-Röhrchen überführt wird.

CW-JK-005

Es werden 75 μL der 4-PAM-Stammlösung in ein NMR-Röhrchen vorgelegt und mit 325 μL DMSO- d_6 sowie 25 μL 30%iger KOD-Lösung in D_2O (1 Äq.; $1.5 \cdot 10^{-9}$ mol) und 75 μL D_2O versetzt (Volumenanteil an DMSO- d_6 von 80 %).

CW-JK-006

Zunächst wird analog zur Probe CW-JK-005 eine Probe hergestellt und anschließend eine Mischung aus 20 μL einer 36%igen DCl-Lösung (1 Äq.; $1.5 \cdot 10^{-9}$ mol) in D_2O und 80 μL DMSO- d_6 zugegeben. Ein farbloser Feststoff fällt aus und die überstehende Lösung mit Spritze in ein weiteres NMR-Röhrchen gegeben, wobei erneut 80 μL DMSO- d_6 und 20 μL D_2O zugegeben werden.

Nach ^1H -NMR-Messungen werden erneut 25 μL KOD in 75 μL DMSO- d_6 zugegeben, wodurch erneut aufgenommene NMR-Spektren zeigen, dass die Spektren denen vor der DCl-Zugabe entsprechen.

CW-JK-007

Es werden 150 μL der 4-PAM-Stammlösung in ein NMR-Röhrchen vorgelegt und mit 250 μL DMSO- d_6 sowie 50 μL 30%iger KOD-Lösung (1 Äq.; $3 \cdot 10^{-9}$ mol) in D_2O und 50 μL D_2O versetzt (Volumenanteil an DMSO- d_6 von 80 %). Die erhaltene Konzentration an 4-PAM beträgt 600 $\mu\text{mol/L}$.

Zuordnungs- und Testproben, CW004-X

Die Proben **cw004-3**, **cw004-4** und **cw004-5** wurden von Dipl.-Ing. (FH) Michael Korbus hergestellt.

CW004-1

13.8 mg 4-PAM (0.0498 mmol) werden in 1.0667 g DMSO- d_6 gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt (55.6 mmol/L).

CW004-2

3.1 mg 4-PAM (0.0112 mmol) werden in 1.0089 g DMSO- d_6 gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt (13.9 mmol/L). Anschließend wurde die Probe 25 Min. lang bei einer Wellenlänge von 366 nm auf einem Uhrglas bestrahlt.

CW004-3a; unbestrahlt

4-PAM wird in einem Lösungsmittelgemisch von 92 % D_2O und 8 % DMSO- d_6 (1 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt (200 $\mu\text{mol/L}$).

CW004-3b; bestrahlt

4-PAM wird in einem Lösungsmittelgemisch von 92 % D_2O und 8 % DMSO- d_6 (1 mL) gelöst, auf einem Uhrglas für 25 Min. bei einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt und in ein NMR-Röhrchen überführt (200 $\mu\text{mol/L}$).

Gleichgewichts- und bestrahlte Proben, CW004-4x

Es werden für drei Proben jeweils 1 mL einer 5 mM PAM-Lösung in DMSO- d_6 in NMR-Röhrchen gegeben.

Probe **CW004-4a** wird 60 Min. lang bei 80 °C gerührt, so dass sie vollständig thermisch relaxiert ist.

Probe **CW004-4b** wird auf einem Uhrglas 25 Min. lang mit Licht der Wellenlänge 465 nm bestrahlt.

Probe **CW004-4c** wird auf einem Uhrglas 25 Min. lang mit Licht der Wellenlänge 366 nm bestrahlt.

Gleichgewichts- und bestrahlte Proben, CW004-5x

Es werden für drei Proben jeweils 1 mL einer 5 mM PAM-Lösung in DMSO- d_6 in NMR-Röhrchen gegeben.

Probe **CW004-5a** wird nicht bestrahlt.

Probe **CW004-5b** wird auf einem Uhrglas 60 Min. lang mit Licht der Wellenlänge 366 nm bestrahlt.

Probe **CW004-5c** wird auf einem Uhrglas 60 Min. lang mit Licht der Wellenlänge 465 nm bestrahlt.

6.5 Spiropyran/Merocyanin Proben und Kinetiken bei unterschiedlichen Bestrahlungsaufbauten

Für die Kinetikmessungen wurden die Zeitabstände zwischen den einzelnen ^1H -NMR-Spektren konstant gehalten und betragen minimal 15 s, somit konnte die T_1 -Relaxation der Verbindungen gewährleistet werden (Beispiel- T_1 -Messungen ergeben $T_1 < 3.2$ s für Spiropyran in $\text{DMSO}-d_6$ am 600 MHz-Spektrometer, Tabelle 6.7,^[180] eine T_1 -Messung für das Merocyanin, war aufgrund der komplizierten Handhabung und geringen Konzentration nicht möglich).

Tabelle 6.7.: T_1 -Werte für das Spiropyran in $\text{DMSO}-d_6$ am 600 MHz-Spektrometer.^[180]

^1H chemische Verschiebung (ppm)	T_1 (s)
8.22	3.11
8.02	2.90
7.21	1.63
7.14	1.63
6.88	2.39
6.81	1.71
6.68	1.14
6.01	1.03
1.20	0.37
1.08	0.28

6.5.1 Proben für externe Bestrahlung und Zuordnung

Für die Aufnahme und Erstellung der *Singlescan*- ^1H -NMR-Spektren wurde das von M.Sc. Lukas Kaltschnee AK Thiele programmierte Makro „parser“ verwendet.

Die Bestrahlung wurde mit Hilfe einer Lumatec UV-Lampe des AK Biesalski durchgeführt (320-400 nm Bereich, Maximum bei 365 nm), die sich 8 cm über dem NMR-Röhrchen befand (Energiedichte bei dem Abstand etwa 30 mW/cm^2).^[108]

In einem dunklen Raum wurde das NMR-Röhrchen (5 mm oder 3 mm Durchmesser) von außen bestrahlt und anschließend in das NMR-Spektrometer überführt.

Beim Ansetzen der Proben verfärbt sich die Lösung von gelblich über braun/lila hinzu dunkel-lila (auch ohne Bestrahlung).

cw002

20.2 mg Spiropyran **SP 17** wird in 0.8073 g $\text{DMSO}-d_6$ gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt.

cw002-2

10.4 mg Spiropyran **SP 17** wird in 0.9436 g $\text{DMSO}-d_6$ gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt (1.09 w% **SP 17**).

cw002-3

1.2 mg Spiropyran **SP 17** wird in 0.3326 g DMSO- d_6 gelöst und in ein 3 mm-NMR-Röhrchen überführt (0.36 w% **SP 17**). Das 3 mm-Röhrchen wird anschließend in ein dunkles 5 mm-Röhrchen gesteckt.

cw002-4

5.2 mg Spiropyran **SP 17** wird in 0.8722 g DMSO- d_6 gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt (0.59 w% **SP 17**).

cw002-5

5.2 mg Spiropyran **SP 17** wird in 0.887 g DMSO- d_6 gelöst und in ein dunkles NMR-Röhrchen überführt (0.58 w% **SP 17**).

cw002-6

29.6 mg Spiropyran **SP 17** wird in 0.8634 g DMSO- d_6 gelöst und in ein dunkles NMR-Röhrchen überführt (3.31 w% **SP 17**).

cw002-8

1.4 mg Spiropyran **SP 17** wird in 0.3767 g DMSO- d_6 gelöst und in ein 3 mm-NMR-Röhrchen überführt (0.37 w% **SP 17**, $1.2 \cdot 10^{-2}$ mol/L). Das 3 mm-Röhrchen wird anschließend in ein dunkles 5 mm-Röhrchen gesteckt.

cw002-11

0.4710 g der 0.524 w%-igen Spiropyran-Stammlösung A aus Abschnitt 6.5.4 werden in ein 3 mm-NMR-Röhrchen überführt (0.53 w% **SP 17**). Das 3 mm-Röhrchen wird anschließend in ein dunkles 5 mm-Röhrchen gesteckt.

cw002-15-1 bis -4

25.0 mg Spiropyran **SP 17** wird in 6.1001 g DMSO- d_6 gelöst und 1.29 g dieser Lösung in ein NMR-Röhrchen überführt (0.53 w% **SP 17**, **cw002-15-1**).

Die restliche Lösung wird mit DMSO- d_6 aufgefüllt, so dass eine 0.32 w%-ige Spiropyran-Lösung entsteht. Hiervon werden 1.2600 g für die Probe **cw002-15-2** in ein NMR-Röhrchen überführt.

Erneut wird die restliche Lösung mit DMSO- d_6 aufgefüllt, so dass eine 0.26 w%-ige Spiropyran-Lösung entsteht. Hiervon werden 1.2692 g für die Probe **cw002-15-3** in ein NMR-Röhrchen überführt.

Ein letztes Mal wird die restliche Lösung mit DMSO- d_6 aufgefüllt, so dass eine 0.20 w%-ige Spiropyran-Lösung entsteht. Hiervon werden 1.2781 g für die Probe **cw002-15-4** in ein NMR-Röhrchen überführt.

cw002-16

0.4556 g der 0.20 w%-igen Spiropyranlösung aus dem vorherigen Abschnitt werden in ein 3 mm-NMR-Röhrchen überführt. Das 3 mm-Röhrchen wird anschließend in ein dunkles 5 mm-Röhrchen gesteckt.

Kinetiken bei externer Bestrahlung

Tabelle 6.8 gibt eine Aufstellung der durchgeführten Kinetiken, mit der Probenbezeichnung, Bestrahlungszeit, Totzeit und den Abständen zwischen den Messungen wieder.

Tabelle 6.8.: Durchgeführte Kinetiken bei externer Bestrahlung.

Kinetikname	Probenbezeichnung	Bestrahlungszeit (Min.)	Totzeit (s)	Abstände zwischen den ^1H -Experimenten (s)	Anzahl an Experimenten
cw002-kin1	cw002	5	46	^a	17
cw002-kin2	cw002-2	5	42	^a	17
cw002-kin3	cw002-2	10	44	^a	17
cw002-kin4	cw002-3	10	50 ^b	^c	24
cw002-kin5	cw002-4	10	48	^c	24
cw002-kin6	cw002-3	20	47	^c	24
cw002-kin7	cw002-3	10	57	^c	24
cw002-kin8	cw002-3	20	60	^c	24
cw002-kin11	cw002-11	10	59	^c	24
cw002-kin16	cw002-16	10	65 ^b	^c	24

^a Wechselnde Zeitabstände, Abstandsliste, Soll: D1 = 4x15 s, 8x60 s, 4x300 s, 1x600 s.^b An dieser Stelle wurde keine Zeit gestoppt, der Wert wurde aus den anderen gemessenen Werten extrapoliert.^c Wechselnde Zeitabstände, Abstandsliste, Soll: D1 = 1x0 s, 4x15 s, 14x60 s, 3x300 s, 2x600 s.

6.5.2 Proben für Laser-Bestrahlung und zugehörige Kinetiken

Die folgenden Proben wurden an einem Bruker Avance 800 MHz Spektrometer bei 300 K in NMR-Röhrchen mit nicht gematchten Shigemi-Inserts (konisch angespitzt) im AK Schwalbe in Frankfurt zusammen mit Dr. Boris Fürtig gemessen.^[116] Der Laser hatte einen Wellenlängenbereich von 333.6-363.8 nm. Die Leistung des Lasers wurde - wenn nicht anders vermerkt - von auf 150 mW geregelt, so dass die Leistung in der Probe 60-70% davon betragen sollte.^[163]

Anders als bei den anderen Kinetiken wurden die Kinetiken in Frankfurt als pseudo-2D-Datensätze (D1 = 30 s) unter kontinuierlicher Bestrahlung aufgenommen.

Spiropyran Maßlösung cw006

4.95 mg Spiropyran **SP 17** wird in 1.6526 g DMSO-d₆ gelöst (0.3w% **SP 17**).

Tabelle 6.9 enthält die Probenzusammensetzungen und Tabelle 6.10 die aufgenommenen Kinetiken thiele_270513 mit ihren Experimentnummern und Details.

Tabelle 6.9.: Angesetzte Proben bei Laser-Bestrahlung.

Probenbezeichnung	Volumen Maßlösung (μL)	Volumen DMSO-d ₆ (μL)	Anteil SP 17 (w%)
cw006-1	190	0	0.3
cw006-2	95	95	0.15
cw006-3	19	171	0.03
cw006-4	19	171	0.03

Tabelle 6.10.: Durchgeführte Kinetiken bei Laser-Bestrahlung, thiele_270513.

Experimentnummer	Probenbezeichnung	Laserleistung (mW)	Inkrement
11	cw006-1	150	60
21	cw006-2	150	60
22	cw006-2	aus	60
23	cw006-2	300/150 ^a	60
31	cw006-3	300	20 ^b
41	cw006-4	150	20 ^c

^a Nach den ersten 30 Inkrementen bei 300 mW wurde für die restlichen Inkremente die Laserleistung auf 150 mW gestellt.

^b Nach den ersten beiden Inkrementen (NS = 16) wurde die Laserbestrahlung aus gestellt und nach vier Inkrementen das Experiment aufgrund sichtbaren Zersetzungsproduktes abgebrochen.

^c Nach den ersten beiden Inkrementen (NS=16) wurde die Laserbestrahlung aus gestellt und nach sieben Inkrementen das Experiment aufgrund sichtbaren Zersetzungsproduktes abgebrochen.

6.5.3 Proben für LED-Bestrahlung, zugehörige Kinetiken und Zuordnungsmessungen Merocyanin

Folgenden Proben wurden in Regensburg zusammen mit Hanna Bartling, AK Gschwind, an einem Bruker Avance III 600 MHz Spektrometer mit 5 mm TBI-Probenkopf mit z-Gradienten und 5 mm Prodigy BBO-Probenkopf mit z-Gradienten vermessen und einer LED-Bestrahlungseinheit kontinuierlich beleuchtet.^[117] Als Lichtquelle wurde neben LEDs der Wellenlänge 375, 365 (Nichia SMD LED UV NCSU033B) und 455 nm auch die Lumatec UV-Lampe des AK Biesalski eingesetzt (320-400 nm Bereich, Maximum bei 365 nm). Die Leistung für LEDs der Wellenlänge 455 nm beträgt in der Probe ca. 50 mW.^[164]

Neben dem Standard-zg-Pulsprogramm wurde eine durch ein Delay ergänzte Version des zg30-Pulsprogrammes eingesetzt (msc_zg30 Pulsprogramm siehe Anhang Anhang A.4.4).

Lösung 1

Für Maßlösung 1 werden 7.14 mg Spiropyran **SP 17** (0.0188 mmol) in 2.38 g DMSO-d₆ (2 mL) gelöst (0.3 w% **SP 17**, $9.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

Lösung 2

Nach zweifacher Probenentnahme wird die restliche **Lösung 1** (1.07 mL) mit DMSO-d₆ (1 mL) verdünnt. Das Gesamtgewicht der Lösung 2 entspricht nun 2.4633 g (0.14 w% **SP 17**, $4.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

Lösung 3

Für Maßlösung 3 werden 3.12 mg Spiropyran **SP 17** (0.0082 mmol) in 1.04 g DMF-d₇ (1 mL) gelöst (0.3 w% **SP 17**, $8.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

Tabelle 6.11, Tabelle 6.12 und Tabelle 6.13 enthalten die Daten zu den in Regensburg aufgenommenen Kinetiken unter LED-Bestrahlung.

Tabelle 6.11.: Durchgeführte Kinetiken bei LED-Bestrahlung in DMSO- d_6 .

Versuchsnummer (Experimentnummer)	Anteil Spiropyran (w%)	Bestrahlungseinheit	Lösungsmittel	Temperatur (K)
ABart300 (2-213) ^a	0.3, Lösung 1	LED 375 nm	DMSO- d_6	300
ABart300 (214-382) ^b	0.3, Lösung 1	UV-Lampe	DMSO- d_6	300
ABart301 (1-35) ^c	0.3, Lösung 1	LED 375 nm	DMSO- d_6	300
ABart301 (50-199) ^d	0.3, Lösung 1	LED 365 nm	DMSO- d_6	300
ABart301 (200-301) ^e	0.3, Lösung 1	LED 455 nm	DMSO- d_6	300
ABart302 (1-197) ^f	0.14, Lösung 2	LED 365 nm	DMSO- d_6	300

^a Nach Experiment 41 wurde die Beleuchtung ausgestellt. Exp 36 wurde nicht gemessen und Exp 37 mit NS=32 und d1=2s aufgenommen.

^b Beleuchtung aus nach Exp 256. Zwischen den Experimenten 299 und 300 wurde 3 Min. und 4s gewartet.

^c Nach Experiment 35 wurde die Beleuchtung ausgestellt. Bei den Experimenten 2 und 33 handelt es sich um HSQC-Spektren.

^d Nach Experiment 150 wurde die Beleuchtung ausgestellt.

^e Nach Experiment 239 wurde die Beleuchtung ausgestellt. Bei den Experimenten 230 und 300 handelt es sich um ^1H -Spektren mit NS=32 und d1=2s.

^f Nach Experiment 28 wurde der Sitz der Lampe korrigiert und nach Exp 51 die Beleuchtung ausgestellt. Bei Exp 50 handelt es sich um ein ^1H -Spektrum mit NS=64 und D1=2s.

Tabelle 6.12.: Durchgeführte Kinetiken bei LED-Bestrahlung in DMF-d₇.

Versuchsnummer (Experimentnummer)	Anteil Spiropyran (w%)	Bestrahlungseinheit	Lösungsmittel	Temperatur (K)
ABart303 (1-51) ^a	0.3, Lösung 3	LED 365 nm	DMF-d ₇	300
ABart303 (100-470) ^b	0.3, Lösung 3	LED 365 nm	DMF-d ₇	230
ABart304 (1-66) ^c	≈0.3, alte Probe aus ABart303	LED 375 nm	DMF-d ₇	230

^a Nach Experiment 29 wurde die Beleuchtung ausgestellt. Bei den Experimenten 25 und 51 handelt es sich um ¹H-Spektren mit NS=32 und D1=2 s.

^b Beleuchtung aus nach Exp 470.

^c Nach Experiment 65 wurde die Beleuchtung ausgestellt.

Tabelle 6.13.: Durchgeführte Kinetiken bei LED-Bestrahlung mit einem Prodigy-Probenkopf.

Versuchsnummer (Experimentnummer)	Anteil Spiropyran (w%)	Bestrahlungseinheit	Lösungsmittel	Temperatur (K)
ABart305 (4-151) ^a	0.23	LED 365 nm	DMSO-d ₆	300
ABart306 (4-151) ^b	0.23	LED 365 nm	DMSO-d ₆	300
ABart306 (198-240) ^c	0.23	LED 365 nm	DMSO-d ₆	300
ABart307 (3-92) ^d	0.27	LED 365 nm	DMF-d ₇	300
ABart307 (112-409) ^e	0.27	LED 365 nm	DMF-d ₇	247 _f

^a Nach Experiment 65 wurde die Beleuchtung ausgestellt.^b Beleuchtung aus nach Exp 65.^c Nach Experiment 205 wurde die Beleuchtung ausgestellt. Die Experimente 202 und 204 wurden nicht gemessen. Bei Exp 200 handelt es sich um ein COSY-Spektrum.^d Beleuchtung aus nach Exp 39.^e Nach Experiment 250 wurde die Beleuchtung ausgestellt.^f Probleme mit der Temperaturkonstanz.

6.5.4 Säurezugabe

Die hier verwendeten Proben wurden von Meike Egert und Julia Wack im Rahmen ihres Vertiefungspraktikums hergestellt und unter Anleitung vermessen.

Spiropyran-Stammlösung A

11.6 mg Spiropyran **SP 17** wird in 2.1984 g DMSO- d_6 gelöst, so dass eine Stammlösung mit einem Spiropyrangehalt **SP 17** von 0.524 w% erhalten wird.

Säure-Stammlösung A

Zu 0.8653 g deuterierter Trifluoressigsäure werden 1.57 mL DMSO- d_6 gegeben, so dass eine Stammlösung mit einer Konzentration von 3.515 mol/L erhalten wird.

cw002-9

20.5 mg Spiropyran **SP 17** wird in 0.9365 g DMSO- d_6 gelöst, 47.2 mg CF₃CO₂D zugegeben und in ein NMR-Röhrchen überführt (2.04 w% **SP 17**, 10 Äq. Säure).

cw002-10

0.9058 g der 0.524 w%-igen Spiropyran-Stammlösung A werden in ein NMR-Röhrchen überführt und 14 mg CF₃CO₂D ergänzt (0.516 w% **SP 17**, 9.8 Äq. Säure).

cw002-13

Probe **cw002-10** wird mit 14 μ L der Säure-Stammlösung A ergänzt (0.504 w% **SP 17**, 17.5 Äq. Säure).

cw002-14

0.98131 g der 0.524 w%-igen Spiropyran-Stammlösung A werden in ein NMR-Röhrchen überführt und 13 μ L der Säure-Stammlösung A ergänzt (0.512 w% **SP 17**, 4.1 Äq. Säure).

Spiropyran-Stammlösung B (cw-jw-01)

11.6 mg ($3.05 \cdot 10^{-5}$ mol) Spiropyran **SP 17** wird in 2.38 g DMSO- d_6 gelöst, so dass eine Stammlösung mit einem Spiropyrangehalt **SP 17** von 0.49 w% (0.0153 mol/L) erhalten wird.

Säure-Stammlösung B (cw-jw-02)

Zu 389 μ L ($5.08 \cdot 10^{-3}$ mol) deuterierter Trifluoressigsäure werden 111 μ L DMSO- d_6 gegeben, so dass ein Gesamtvolumen von 0.5 mL resultiert (10.156 mol/L).

Säure-Stammlösung C (cw-jw-06)

50 μ L der Trifluoressigsäure-Stammlösung B werden mit 250 μ L DMSO- d_6 verdünnt, so dass ein Gesamtvolumen von 0.3 mL resultiert (1.693 mol/L).

cw-jw-03

180 μL der Spiropyran-Stammlösung B werden mit 28 μL Trifluoressigsäure-Stammlösung B und 92 μL DMSO- d_6 versetzt, so dass ein Gesamtvolumen von 0.3 mL resultiert (0.3 w% **SP 17**, 100 Äq. Säure).

cw-jw-04

180 μL der Spiropyran-Stammlösung B werden mit 14 μL Trifluoressigsäure-Stammlösung B und 106 μL DMSO- d_6 versetzt, so dass ein Gesamtvolumen von 0.3 mL resultiert (0.3 w% **SP 17**, 50 Äq. Säure).

cw-jw-05

180 μL der Spiropyran-Stammlösung B werden mit 56 μL Trifluoressigsäure-Stammlösung B und 64 μL DMSO- d_6 versetzt, so dass ein Gesamtvolumen von 0.3 mL resultiert (0.3 w% **SP 17**, 200 Äq. Säure).

cw-jw-07

180 μL der Spiropyran-Stammlösung B werden mit 41 μL Trifluoressigsäure-Stammlösung C und 79 μL DMSO- d_6 versetzt, so dass ein Gesamtvolumen von 0.3 mL resultiert (0.3 w% **SP 17**, 25 Äq. Säure).

Säurekinetiken

Tabelle 6.14 gibt die Säurekinetiken wieder. In der Spalte **Besonderheiten** wird angegeben, ob die Probe bestrahlt wurde (Sonnenlicht, UV-Licht) oder ob keine Bestrahlung durchgeführt wurde.

Tabelle 6.14.: Durchgeführte Säurekinetiken.

Kinetikname	Probenbezeichnung	Säureäquivalente	Totzeit (s)	Besonderheiten	Anzahl an Experimenten
cw002-kin10	cw002-10	9.8	72	10 Min. 365 nm	24 ^a
cw002-kin12	cw002-10	19.8	52	vorher ins Sonnenlicht ^b	91 ^c
cw002-kin14	cw002-14	4.1	67	vorher ins Sonnenlicht ^b	103 ^c
cw002-kin15	cw002-13	17.5	60	vorher kurz ins Sonnenlicht ^b	79 ^c
cw-jw-03 ^d	cw-jw-03	100	7320 ^e		91 ^f
cw-jw-04 ^g	cw-jw-04	50	2220 ^e		94 ^h
cw-jw-05 ^g	cw-jw-05	200	1440 ^e		94 ^h
cw-jw-07 ^g	cw-jw-07	25	1440 ^e		94 ^h

^a Wechselnde Zeitabstände, Abstandsliste, Soll: D1 = 1x0 s, 4x15 s, 14x60 s, 3x300 s, 2x600 s.^b Zum zeitnahen Einstellen des Ausgangsgleichgewichtes wurden die NMR-Röhrchen in Sonnenlicht gehalten.^c Konstante Zeitabstände von 600 s zwischen den Messungen.^d Für diese Messungen wurde das Pulsprogramm zg_d31 verwendet mit einem vorgeschalteten Delay D31 zwischen den Messungen (D1 wäre zwischen den Scans), NS = 1. Hierbei handelt es sich nicht um eine Totzeit zwischen Bestrahlung und 1. Messung, sondern um die Zeit zwischen Probenpräparation und 1. Messung, da diese Proben nicht vorher bestrahlt wurde.^e Wechselnde Zeitabstände, Abstandsliste, Soll: D31 = 1x0 s, 47x1800 s, 42x3600 s.^f Diese Messung wurde als multi_zgvd mit variablen Delay gemessen.^g Wechselnde Zeitabstände, Abstandsliste, Soll: D1 = 48x1800 s, 46x3600 s.^h



Literaturverzeichnis

- [1] A. D. McNaught, A. Wilkinson., *Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, (XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins), Oxford, 2nd (the "Gold Book"), **1997**, DOI 10.1351/goldbook.ST06845 (siehe Seite 1).
- [2] G. Bifulco, P. Dambruoso, L. Gomez-Paloma, R. Riccio, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3744–3779, DOI 10.1021/cr030733c (siehe Seiten 1, 6, 7).
- [3] Y. Ohashi, *The Chemical Record* **2013**, 13, 303–325, DOI 10.1002/tcr.201300002 (siehe Seite 1).
- [4] B. Böttcher, V. Schmidts, J. A. Raskatov, C. M. Thiele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 49, 205–209, DOI 10.1002/anie.200903649 (siehe Seiten 1, 15).
- [5] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 334–338 (siehe Seite 1).
- [6] J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 83–134 (siehe Seite 1).
- [7] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, *Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, Pearson Education Deutschland GmbH, München, 2., aktualisierte Auflage, **2012** (siehe Seiten 1, 2, 5).
- [8] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001** (siehe Seite 2).
- [9] M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4997–5003, DOI 10.1002/anie.200906629 (siehe Seiten 2, 15, 16).
- [10] V. Thiel, M. Hendann, K.-J. Wannowius, H. Plenio, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1104–1114, DOI 10.1021/ja208967h (siehe Seiten 2, 17, 42, 43, 50, 52, 111).
- [11] Z. D. Pardo, G. L. Olsen, M. E. Fernandez-Valle, L. Frydman, R. Martinez-Alvarez, A. Herrera, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2706–2715, DOI 10.1021/ja210154g (siehe Seiten 2, 19).
- [12] B. Butschke, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2009**, 28, 4340–4349, DOI 10.1021/om900388k (siehe Seite 2).
- [13] C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 5673–5685, DOI 10.1002/ejoc.200800686 (siehe Seiten 5, 11, 13, 14).
- [14] E. Breitmaier, *Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Limited, Chichester, 3., revised Edition, **2002** (siehe Seite 6).
- [15] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7., überarbeitete Auflage, **2005** (siehe Seiten 6–8, 58).
- [16] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870–2871 (siehe Seite 6).
- [17] M. Karplus, D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 6–10, DOI 10.1063/1.1729943 (siehe Seite 6).
- [18] P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1981**, 14, 175–295, DOI doi:10.1016/0079-6565(81)80001-5 (siehe Seite 7).
- [19] N. Matsumori, D. Kaneno, M. Murata, H. Nakamura, K. Tachibana, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 866–876, DOI 10.1021/jo981810k (siehe Seite 7).

- [20] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, (Herausgeber: J.-E. Bäckvall, J. E. Baldwin, R. M. Williams), Elsevier Ltd., Oxford, 2nd Edition, **2009** (siehe Seiten 8–10).
- [21] Nobelprize.org, The Nobel Prize in Chemistry 2002, Nobel Media AB 2014, **2014**, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2002/ (siehe Seite 10).
- [22] K. Wüthrich, *NMR of Proteins and Nucleic Acids*, Wiley, New York, **1986** (siehe Seite 10).
- [23] H. J. Dyson, P. E. Wright, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1991**, *20*, 519–538 (siehe Seite 10).
- [24] M. P. Williamson, J. P. Waltho, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 227–236, DOI [10.1039/CS9922100227](https://doi.org/10.1039/CS9922100227) (siehe Seite 10).
- [25] J. E. Baldwin, L. Bischoff, T. D. W. Claridge, F. A. Heupel, D. R. Spring, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2271–2290 (siehe Seite 10).
- [26] B. Reif, M. Hennig, C. Griesinger, *Science* **1997**, *276*, 1230–1233, DOI [10.1126/science.276.5316.1230](https://doi.org/10.1126/science.276.5316.1230) (siehe Seite 10).
- [27] M. Linder, A. Höhener, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4959–4970, DOI [10.1063/1.439973](https://doi.org/10.1063/1.439973) (siehe Seite 10).
- [28] R. Brüschweiler, C. Griesinger, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8034–8035 (siehe Seite 10).
- [29] J. Junker, B. Reif, H. Steinhagen, B. Junker, I. C. Felli, M. Reggelin, C. Griesinger, *Chem. - Eur. J.* **2000**, *6*, 3281–3286 (siehe Seite 10).
- [30] A. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 97–112, DOI [10.1002/anie.196800971](https://doi.org/10.1002/anie.196800971) (siehe Seiten 11, 12).
- [31] A. Saupe, G. Englert, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11*, 462–464, DOI [10.1103/PhysRevLett.11.462](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.11.462) (siehe Seite 11).
- [32] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2008**, *192*, 314–322, DOI [10.1016/j.jmr.2008.03.009](https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.03.009) (siehe Seiten 11, 30).
- [33] C. M. Thiele, *Concept Magnetic Res.A* **2007**, *30A*, 65–80, DOI [10.1002/cmr.a.20075](https://doi.org/10.1002/cmr.a.20075) (siehe Seiten 11, 12).
- [34] P. Diehl in *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, (Herausgeber: R. K. Harris), John Wiley & Sons, Ltd., **2007**, DOI [10.1002/9780470034590.emrstm0541](https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm0541) (siehe Seite 11).
- [35] B. Böttcher, C. M. Thiele in *Encyclopedia of Magnetic Resonance, Band 1*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**, Seiten 169–180, DOI [10.1002/9780470034590.emrstm1194](https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm1194) (siehe Seiten 11–13).
- [36] M. H. Levitt, *Spin Dynamics*, Wiley, 2. Auflage, **2008** (siehe Seite 11).
- [37] A. A. Bothner-By in *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, DOI [10.1002/9780470034590.emrstm0290](https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm0290) (siehe Seite 12).
- [38] A. Marx, C. Thiele, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 254–260, DOI [10.1002/chem.200801147](https://doi.org/10.1002/chem.200801147) (siehe Seiten 12, 30).
- [39] J. C. Freudenberger, P. Spiteller, R. Bauer, H. Kessler, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14690–14691, DOI [10.1021/ja046155e](https://doi.org/10.1021/ja046155e) (siehe Seiten 12, 30).
- [40] G. Kummerlöwe, B. Luy in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, (Herausgeber: G. A. Webb), Annual Reports on NMR Spectroscopy, Academic Press, **2009**, Seiten 193–232, DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0066-4103\(09\)06804-5](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(09)06804-5) (siehe Seite 12).
- [41] J. Courtieu, J. P. Bayle, B. M. Fung, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1994**, *26*, 141–169 (siehe Seite 12).

- [42] C. M. Thiele, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2847–2850, DOI 10.1002/ange.200461532 (siehe Seite 12).
- [43] J. Yan, A. D. Kline, H. Mo, M. J. Shapiro, E. R. Zartler, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1786–1795, DOI 10.1021/jo020670i (siehe Seite 12).
- [44] C. M. Thiele, A. Marx, R. Berger, J. Fischer, M. Biel, A. Giannis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4566–4571, DOI 10.1002/ange.200503247 (siehe Seite 14).
- [45] C. M. Thiele, V. Schmidts, B. Böttcher, I. Louzao, R. Berger, A. Maliniak, B. Stevansson, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6836–6840, DOI 10.1002/ange.200902398 (siehe Seite 14).
- [46] H. Sun, U. M. Reinscheid, E. L. Whitson, E. J. d’Auvergne, C. M. Ireland, A. Navarro-Vazquez, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14629–14636, DOI 10.1021/ja205295q (siehe Seite 14).
- [47] A. Schuetz, T. Murakami, N. Takada, J. Junker, M. Hashimoto, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2032–2034, DOI 10.1002/anie.200705037 (siehe Seite 14).
- [48] H. Steinhagen, M. Reggelin, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2108–2110 (siehe Seite 15).
- [49] J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1523–1526 (siehe Seite 15).
- [50] B. Böttcher, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2011** (siehe Seite 15).
- [51] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824–3831, DOI 10.1002/ange.200601234 (siehe Seite 15).
- [52] J.-L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161–176 (siehe Seite 15).
- [53] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832–3844, DOI 10.1002/ange.200600085 (siehe Seite 15).
- [54] R. R. Schrock, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 21–30, DOI 10.1016/j.molcata.2003.10.060 (siehe Seite 15).
- [55] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850, DOI 10.1002/ange.200600680 (siehe Seite 15).
- [56] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29, DOI 10.1021/ar000114f (siehe Seite 15).
- [57] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179, DOI 10.1021/ja001179g (siehe Seite 15).
- [58] D. P. Bancroft, C. A. Lepre, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6860–6871 (siehe Seite 15).
- [59] M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 3362–3370, DOI 10.1002/chem.201102660 (siehe Seiten 15, 16).
- [60] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554, DOI 10.1021/ja010624k (siehe Seiten 17, 42).
- [61] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749–750, DOI 10.1021/ja003582t (siehe Seiten 17, 18).
- [62] T. Vorfalt, K.-J. Wannowius, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5665–5668, DOI 10.1002/ange.201000581 (siehe Seiten 17, 43).
- [63] J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10103–10109 (siehe Seite 17).
- [64] V. Thiel, K.-J. Wannowius, C. Wolff, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 16403–16414, DOI 10.1002/chem.201204150 (siehe Seiten 18, 28, 42–53, 55, 66, 107, 108, 113, 148, 150).

- [65] J. F. McGarrity, J. Prodolliet, T. Smyth, *Org. Magn. Resonance* **1981**, 17, 59–65, DOI 10.1002/mrc.1270170114 (siehe Seiten 18, 43).
- [66] G. E. Wagner, P. Sakhaei, W. Bermel, K. Zangger, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3155–3157, DOI 10.1039/c3cc39107h (siehe Seiten 18, 19).
- [67] K. H. Mok, T. Nagashima, I. J. Day, J. A. Jones, C. J. V. Jones, C. M. Dobson, P. J. Hore, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12484–12492, DOI 10.1021/ja036357v (siehe Seite 18).
- [68] R. R. Ernst, W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **1966**, 37, 93–102, DOI 10.1063/1.1719961 (siehe Seite 18).
- [69] J. Kind, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2014** (siehe Seite 19).
- [70] A. Tal, L. Frydman, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2010**, 57, 241–292, DOI 10.1016/j.pnmrs.2010.04.001 (siehe Seite 19).
- [71] E. Kupce, R. Freeman, *Magn. Reson. Chem.* **2007**, 45, 2–4, DOI 10.1002/mrc.1931 (siehe Seite 19).
- [72] C. M. Thiele, W. Bermel, *J. Magn. Reson.* **2012**, 216, 134–143, DOI 10.1016/j.jmr.2012.01.008 (siehe Seiten 19, 30).
- [73] P. M. Tolstoy, B. Koeppe, G. S. Denisov, H.-H. Limbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5745–5747, DOI 10.1002/anie.200806181 (siehe Seiten 19, 24).
- [74] S. S. Zaleskiy, E. Danieli, B. Blümich, V. P. Ananikov, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 5641–5694, DOI 10.1021/cr400063g (siehe Seite 19).
- [75] M. Khajeh, M. A. Bernstein, G. A. Morris, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, 48, 516–522, DOI 10.1002/mrc.2610 (siehe Seite 19).
- [76] D. A. Foley, E. Bez, A. Codina, K. L. Colson, M. Fey, R. Krull, D. Piroli, M. T. Zell, B. L. Marquez, *Anal. Chem.* **2014**, 86, 12008–12013 (siehe Seite 19).
- [77] N. Zientek, C. Laurain, K. Meyer, M. Kraume, G. Guthausen, M. Maiwald, *J. Magn. Reson.* **2014**, 249, 53–62, DOI 10.1016/j.jmr.2014.10.007 (siehe Seite 19).
- [78] B. Koeppe, P. M. Tolstoy, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7897–7908, DOI 10.1021/ja201113a (siehe Seite 19).
- [79] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4422–4437 (siehe Seiten 19, 21, 22, 28, 78, 81).
- [80] Y. Hirshberg, *C. R. Acad. Sci.* **1950**, 231, 903 (siehe Seite 20).
- [81] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639–665, DOI 10.1351/pac200173040639 (siehe Seiten 20–22, 82).
- [82] E. Fischer, Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522–4524, DOI 10.1039/JR9520004518 (siehe Seiten 20, 22, 82).
- [83] E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 3704–3706, DOI 10.1021/j100870a063 (siehe Seiten 20, 24, 82).
- [84] V. Pimienta, D. Lavabre, G. Levy, A. Samat, R. Guglielmetti, J. C. Micheau, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4485–4490 (siehe Seite 20).
- [85] V. Malatesta, „Photodegradation of Organic Photochromes“ in *Organic Photochromic and Thermo-chromic Compounds, Band 2*, (Herausgeber: J. C. Crano, R. Guglielmetti), Plenum, New York, **1999** (siehe Seite 21).
- [86] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, 281 (siehe Seiten 21, 73).
- [87] G. B. Demirel, N. Dilsiz, M. Cakmak, T. Caykara, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3189, DOI 10.1039/c0jm03528a (siehe Seiten 21, 73).

- [88] C. Renner, L. Moroder, *ChemBiochem* **2006**, *7*, 868–878, DOI 10.1002/cbic.200500531 (siehe Seiten 21, 24, 81).
- [89] P. Gorostiza, M. Volgraf, R. Numano, S. Szobota, D. Trauner, E. Y. Isacoff, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 10865–10870 (siehe Seiten 21, 24, 25, 78, 81).
- [90] N. Stephanopoulos, M. B. Francis, *Nat. Chem. Biol.* **2011**, *7*, 876–884, DOI 10.1038/nchembio.720 (siehe Seiten 21, 78, 81).
- [91] B. Priewisch, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, **2006** (siehe Seiten 22, 73).
- [92] H. Rau, „Photoisomerization of Azobenzenes“ in *Photoreactive Organic Thin Films*, (Herausgeber: Z. Sekkat, W. Knoll), Academic Press, San Diego, **2002** (siehe Seite 22).
- [93] D. J. W. Bullock, C. W. N. Cumper, A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5316–5323 (siehe Seiten 22, 71).
- [94] H. Rau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 224–235 (siehe Seite 22).
- [95] V. Malatesta, J. Hobley, C. Salemi-delvaux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **2000**, *344*, 69–76, DOI 10.1080/10587250008023816 (siehe Seite 22).
- [96] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741–1754, DOI 10.1021/cr9800715 (siehe Seite 22).
- [97] Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2304–2312, DOI 10.1021/ja01591a075 (siehe Seite 22).
- [98] B. Champagne, A. Plaquet, J.-L. Pozzo, V. Rodriguez, F. Castet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8101–8103, DOI 10.1021/ja302395f (siehe Seite 22).
- [99] F. M. Raymo, S. Giordani, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4158–4169, DOI 10.1021/jo0340455 (siehe Seiten 22, 24, 82, 97, 99, 101).
- [100] H. Schenderlein, A. Voss, R. W. Stark, M. Biesalski, *Langmuir* **2013**, *29*, 4525–4534, DOI 10.1021/la305073p (siehe Seiten 22, 23, 28, 82, 110).
- [101] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184, DOI 10.1039/c3cs60181a (siehe Seite 22).
- [102] M.-Q. Zhu, L. Zhu, J. J. Han, W. Wu, J. K. Hurst, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4303–4309, DOI 10.1021/ja0567642 (siehe Seite 22).
- [103] I. Cabrera, V. Krongauz, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2713–2717, DOI 10.1021/ma00177a014 (siehe Seite 22).
- [104] S. Yitzchaik, I. C. Cabrera, F. Buchholtz, V. Krongauz, *Macromolecules* **1990**, *23*, 707–713, DOI 10.1021/ma00205a003 (siehe Seite 22).
- [105] I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1178–1180, DOI 10.1002/anie.198711781 (siehe Seite 22).
- [106] F. Ciardelli, D. Fabbri, O. Pieroni, A. Fissi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3470–3472, DOI 10.1021/ja00191a076 (siehe Seiten 23, 28).
- [107] A. Fissi, O. Pieroni, G. Ruggeri, F. Ciardelli, *Macromolecules* **1995**, *28*, 302–309, DOI 10.1021/ma00105a042 (siehe Seite 23).
- [108] H. Schenderlein, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2013** (siehe Seiten 23, 28, 82, 84–86, 89, 91, 94–97, 111, 120).
- [109] C. Feldmeier, H. Bartling, K. Magerl, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, early view, DOI 10.1002/ange.201409146 (siehe Seiten 24, 26).
- [110] A. K. Chibisov, H. Görner, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4305–4312 (siehe Seite 24).
- [111] J. Kohl-Landgraf, M. Braun, C. Özçoban, D. P. N. Goncalves, A. Heckel, J. Wachtveitl, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14070–14077, DOI 10.1021/ja304395k (siehe Seite 24).

- [112] I. Kuprov, P. Hore, *J. Magn. Reson.* **2004**, *171*, 171–175, DOI 10.1016/j.jmr.2004.08.017 (siehe Seiten 24, 25, 89).
- [113] S. Delbaere, B. Luccioni-Houze, C. Bochu, Y. Teral, M. Campredon, G. Vermeersch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1153–1158, DOI 10.1039/a800906f (siehe Seite 24).
- [114] S. Delbaere, C. Bochu, N. Azaroual, G. Buntinx, G. Vermeersch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1499–1502, DOI 10.1039/a700612h (siehe Seite 24).
- [115] J. E. Scheffler, C. E. Cottrell, L. J. Berliner, *J. Magn. Reson.* **1985**, *63*, 199–201, DOI 10.1016/0022-2364(85)90169-6 (siehe Seiten 24, 89).
- [116] T. Kühn, H. Schwalbe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6169–6174, DOI 10.1021/ja994212b (siehe Seiten 24, 89, 124).
- [117] C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle, R. Gschwind, *J. Magn. Reson.* **2013**, *232*, 39–44, DOI 10.1016/j.jmr.2013.04.011 (siehe Seiten 24–26, 93, 97, 109, 125).
- [118] K. M. Tait, J. A. Parkinson, S. P. Bates, W. J. Ebenezer, A. C. Jones, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2003**, *154*, 179–188, DOI 10.1016/S1010-6030(02)00347-7 (siehe Seiten 25, 73).
- [119] C. Wiebe, C. Schlemmer, S. Weck, T. Opatz, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9212, DOI 10.1039/c1cc13078a (siehe Seiten 27, 29, 111).
- [120] D. C. Koester, A. Holkenbrink, D. B. Werz, *Synthesis* **2010**, *2010*, 3217–3242, DOI 10.1055/s-0030-1258228 (siehe Seiten 27, 29).
- [121] B. Horstmann, M. Korbus, T. Friedmann, C. Wolff, C. Thiele, F.-J. Meyer-Almes, *Bioorg. Chem.* **2014**, *57*, 155–161, DOI 10.1016/j.bioorg.2014.10.004 (siehe Seiten 28, 71, 81, 109).
- [122] A. Marx, B. Böttcher, C. M. Thiele, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 1656–1663, DOI 10.1002/chem.200902287 (siehe Seite 30).
- [123] T. Montag, C. M. Thiele, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 2271–2274, DOI 10.1002/chem.201202554 (siehe Seite 30).
- [124] C. M. Thiele, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7403–7413, DOI 10.1021/jo049867w (siehe Seite 30).
- [125] L. Verdier, P. Sakhaii, M. Zweckstetter, C. Griesinger, *J. Magn. Reson.* **2003**, *163*, 353–359, DOI 10.1016/s1090-7807(03)00063-6 (siehe Seite 32).
- [126] V. Schmidts, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2008** (siehe Seite 33).
- [127] V. Schmidts, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2013** (siehe Seiten 33, 36).
- [128] A. Meissner, O. W. Sorensen, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 49–52 (siehe Seite 41).
- [129] T. Schulte-Herbrüggen, A. Meissner, A. Papanikos, M. Meldal, O. W. Sorensen, *J. Magn. Reson.* **2002**, *156*, 282–294, DOI 10.1006/jmre.2002.2565 (siehe Seite 41).
- [130] C. Griesinger, O. W. Sorensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1987**, *75*, 474–492, DOI 10.1016/0022-2364(87)90102-8 (siehe Seite 41).
- [131] D. Uhrin, G. Batta, V. J. Hruby, P. N. Barlow, K. E. Köver, *J. Magn. Reson.* **1998**, *130*, 155–161, DOI 10.1006/jmre.1997.1308 (siehe Seite 41).
- [132] M. Kurz, P. Schmieder, H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, The Raney nickel **1991**, *30*, 1329–1331, DOI 10.1002/anie.199113291 (siehe Seite 41).
- [133] A. Kolmer, L. Edwards, I. Kuprov, C. M. Thiele, „Conformation analysis of small organic molecules using NOE and RDC data: A Discussion of Strychnine and α -methylene- γ -butyrolactone“, unpublished, **2014** (siehe Seite 41).
- [134] R. T. M. Jakobs, R. P. Sijbesma, *Organometallics* **2012**, *31*, 2476–2481, DOI 10.1021/om300161z (siehe Seite 42).

- [135] A. Piermattei, S. Karthikeyan, R. P. Sijbesma, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 133–137, DOI 10.1038/nchem.167 (siehe Seite 42).
- [136] S. H. Hong, A. G. Wenzel, T. T. Salguero, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7961–7968, DOI 10.1021/ja0713577 (siehe Seiten 42, 50–52).
- [137] I. W. Ashworth, I. H. Hillier, D. J. Nelson, J. M. Percy, M. A. Vincent, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1929–1939, DOI 10.1021/cs400164w (siehe Seiten 42, 52).
- [138] E. M. Leita, S. R. Dubberley, W. E. Piers, Q. Wu, R. McDonald, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 11565–11572, DOI 10.1002/chem.200801584 (siehe Seiten 42, 50).
- [139] V. Sashuk, C. Samojlowicz, A. Szadkowska, K. Grela, *Chem. Commun.* **2008**, 2468, DOI 10.1039/b801687a (siehe Seiten 42, 51).
- [140] M. Gatti, E. Drinkel, L. Wu, I. Pusterla, F. Gaggia, R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15179–15181, DOI 10.1021/ja108253f (siehe Seiten 42, 48).
- [141] M. L. Macnaughtan, J. B. Gary, D. L. Gerlach, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *Organometallics* **2009**, *28*, 2880–2887, DOI 10.1021/om800463n (siehe Seiten 42, 50).
- [142] J. C. Conrad, M. D. Eelman, J. A. D. Silva, S. Monfette, H. H. Parnas, J. L. Snelgrove, D. E. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1024–1025, DOI 10.1021/ja067531t (siehe Seite 42).
- [143] S. Monfette, D. E. Fogg, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3783–3816, DOI 10.1021/cr800541y (siehe Seite 43).
- [144] I. W. Ashworth, D. Carboni, I. H. Hillier, D. J. Nelson, J. M. Percy, G. Rinaudo, M. A. Vincent, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7145, DOI 10.1039/c0cc02440f (siehe Seite 43).
- [145] A. Bieniek, Michalana Michrowska, D. L. Usanov, K. Grela, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 806–818, DOI 10.1002/chem.200701340 (siehe Seite 44).
- [146] P. Kos, R. Savka, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 439–447, DOI 10.1002/adsc.201200956 (siehe Seite 45).
- [147] L. H. Peeck, R. D. Savka, H. Plenio, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 12845–12853, DOI 10.1002/chem.201201010 (siehe Seiten 48, 111).
- [148] L. H. Peeck, H. Plenio, *Organometallics* **2010**, *29*, 2761–2766, DOI 10.1021/om1002717 (siehe Seite 48).
- [149] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 303–321, DOI 10.1021/cr800207n (siehe Seite 50).
- [150] T. Vorfalt, S. Leuthäuser, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5293–5296, DOI 10.1002/ange.200900935 (siehe Seite 51).
- [151] J. A. M. Lummiss, N. J. Beach, J. C. Smith, D. E. Fogg, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1630, DOI 10.1039/c2cy20213a (siehe Seiten 51, 52).
- [152] A. G. D. Grotevendt, J. A. M. Lummiss, M. L. Mastronardi, D. E. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15918–15921, DOI 10.1021/ja207388v (siehe Seite 52).
- [153] S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317–1382, DOI 10.1021/cr020009e (siehe Seite 52).
- [154] R. M. Thomas, B. K. Keitz, T. M. Champagne, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7490–7496, DOI 10.1021/ja200246e (siehe Seite 52).
- [155] S. Wolf, H. Plenio, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2008, DOI 10.1039/c1gc15265c (siehe Seite 52).
- [156] C. P. Park, M. M. Van Wingerden, S.-Y. Han, D.-P. Kim, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2398–2401, DOI 10.1021/o1200634y (siehe Seite 52).
- [157] K. A. Burdett, L. D. Harris, P. Margl, B. R. Maughon, T. Mokhtar-Zadeh, P. C. Saucier, E. P. Wasserman, *Organometallics* **2004**, *23*, 2027–2047, DOI 10.1021/om0341799 (siehe Seite 52).

- [158] T. C. de Barros, P. B. Filho, M. Loos, M. J. Politi, H. Chaimovich, I. M. Cuccovia, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 385–397, DOI 10.1002/poc.1768 (siehe Seite 75).
- [159] S. Matsui, H. Aida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 1277–1280, DOI 10.1039/P29780001277 (siehe Seite 75).
- [160] R. G. Barradas, S. Fletcher, J. D. Porter, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1400–1404, DOI 10.1139/v76-200 (siehe Seite 75).
- [161] P. Fellmann, C. Cordier, A. Gevertz, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 432, DOI 10.1021/ed083p432 (siehe Seite 78).
- [162] M. Korbus, Persönliche Mitteilung, **Nov 2014** (siehe Seiten 78, 81).
- [163] B. Fürtig, Persönliche Mitteilung, **Mai 2013** (siehe Seiten 89, 124).
- [164] H. Bartling, Persönliche Mitteilung, **Feb 2013** (siehe Seiten 93, 125).
- [165] L. F. Fieser, M. Fieser, *Organische Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 3. Nachdruck, der 2. verbesserte Auflage, **1982** (siehe Seite 98).
- [166] J. Hobley, V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, J. Wallace O Neil Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3259–3267 (siehe Seite 99).
- [167] SDBS-Nr. 2699, sodium p-nitrophenoxide, NMR-Daten in D₂O, **2014**, http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=2699 (siehe Seite 100).
- [168] J. T. C. Wojtyk, A. Wasey, P. M. Kazmaier, S. Hoz, E. Buncel, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9046–9055, DOI 10.1021/jp001533x (siehe Seite 101).
- [169] G. Balasubramanian, J. Schulte, F. Müller-Plathe, M. C. Böhm, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *554*, 60–66, DOI 10.1016/j.cplett.2012.10.014 (siehe Seite 101).
- [170] N. A. Murugan, S. Chakrabarti, H. Agren, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 4025–4032, DOI 10.1021/jp2004612 (siehe Seite 101).
- [171] J. T. C. Wojtyk, A. Wasey, N.-N. Xiao, P. M. Kazmaier, S. Hoz, C. Yu, R. P. Lemieux, E. Buncel, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2511–2516, DOI 10.1021/jp068575r (siehe Seiten 103, 104).
- [172] P. Brinkmann, Persönliche Mitteilung, **Nov 2013** (siehe Seite 105).
- [173] F. Roth, „Erprobung eines Benchtop-NMR-Spektrometers für die Nutzung im OC-GP“, Bachelorthesis, TU Darmstadt, **2014** (siehe Seite 108).
- [174] V. A. Schmidt, E. J. Alexanian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4491–4494, DOI 10.1002/anie.201000843 (siehe Seite 111).
- [175] M. Zaja, S. J. Connon, A. M. Dunne, M. Rivard, N. Buschmann, J. Jiricek, S. Blechert, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6545–6558, DOI 10.1016/s0040-4020(03)01029-9 (siehe Seite 111).
- [176] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318–9325, DOI 10.1021/ja048794v (siehe Seite 111).
- [177] R. Winde, A. Doppiu, E. Woerner, A. Rivas-Nass, R. Karch, C. Slugovc, C. Lexer, WO Patent App. PCT/EP2010/002,720, **2010** (siehe Seite 111).
- [178] M. Barbasiewicz, M. Bieniek, A. Michrowska, A. Szadkowska, A. Makal, K. Wozniak, K. Grela, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 193–203, DOI 10.1002/adsc.200600478 (siehe Seite 111).
- [179] E. Danieli, Persönliche Mitteilung, **Feb 2013** (siehe Seite 113).
- [180] J. Kind, Persönliche Mitteilung und Messung, **Jan 2015** (siehe Seite 120).
- [181] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Harper und Row, New York, **1987** (siehe Seite 148).

2.1. Newman-Projektionen der gestaffelten Rotamere.	7
2.2. Sesselkonformation des Cyclohexans mit eingezeichneten axialen und äquatorialen Protonen.	8
2.3. Energieniveaudiagramm zweier Kerne I und S im Gleichgewicht mit einer Kernspinquanzenzahl von 1/2.	8
2.4. Verhalten des transienten NOE bei verschiedenen Mischzeiten.	9
2.5. Literaturbeispiel für die Anwendung des transienten NOE zur Bestimmung der relativen Konfiguration des Cycloadduktes 1	10
2.6. Zwei Kerne j und k in einem starren Molekül mit Abstand r_{jk} und Winkel Θ_{jk} im externen Magnetfeld B_0	11
2.7. Wechselwirkungsschema einer flüssigkristallinen Phase und eines gestreckten Polymers (SAG) mit einem Analyten im Magnetfeld.	12
2.8. Schematische Vorgehensweise der Strukturbestimmung eines starren Moleküls mittels RDCs.	13
2.9. Beispielhafte Entwicklung der Metathesekatalysatoren.	15
2.10. Beispielhaftes UV/VIS-Spektrum der stabilen Form A und der metastabilen Form B.	20
2.11. Spiropyran-funktionalisierte Polymeroberflächen.	23
2.12. Schematischer Aufbau der Beleuchtungsmethoden im NMR-Spektrometer.	25
2.13. Foto der Lichtemission eines unbehandelten und sandbestrahlten Glasfaserende.	25
3.1. Überblick über behandelte Themen.	27
4.1. Entschütztes Triazol 14	29
4.2. Nummerierung und Benennung der Ringe des Triazols 13	30
4.3. Triazol 13 mit den erhaltenen 12 RDCs und den beiden nicht trivialen NOE-Kontakten.	30
4.4. Konformer 8 mit den zur Unterscheidung betrachteten Diederwinkeln.	33
4.5. Konformer 8 mit dem sukzessive erhöhten Diederwinkel.	38
4.6. Darstellung der Diskrepanz zwischen experimentellen und zurückgerechneten RDC-Werten verdeutlicht an Konformer 8	39
4.7. Konformer 8 in einer Draufsicht zur Beschreibung der gefunden nicht trivialen NOE-Signale.	41
4.8. Ausschnitt aus einer Reihe an Protonen-NMR-Spektren mit den Signalen des Ethens, des DEDAMs und des Produkts, deren Integrale zur Umsatzbestimmung genutzt wurden.	44
4.9. Umsatz-Zeitverläufe für DEDAM und unterschiedlichen Beladungen mit 19(H) -Präkatalysator.	44
4.10. Umsatz-Zeitverläufe von RCM-Reaktionen von NBoc6 mit verschiedenen Präkatalysatoren.	45
4.11. Experimenteller und gefitteter Umsatz-Zeitverlauf einer RCM-Reaktion inkl. der Fitabweichung (Model I).	47
4.12. Experimenteller und gefitteter Umsatz-Zeitverlauf einer RCM-Reaktion inkl. der Fitabweichung (Model II).	48
4.13. Semilogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstante k_{act} gegen die Anfangskonzentration an Präkatalysator.	49
4.14. Semilogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstante k_{dec} gegen die Anfangskonzentration an Präkatalysator.	50
4.15. Berechnete zeitabhängige Konzentration für Pcat und Acat verschiedener Präkatalysatoren.	51
4.16. Zeitabhängige Konzentration an Ethen in einem NMR-Röhrchen mit punktierten Deckel.	52
4.17. Umsatz-Zeitverläufe für 19(NO₂) -katalysierte RCM-Reaktionen in einem Temperaturbereich von 283-343 K.	53
4.18. Foto eines <i>Spinsolve</i> -NMR-Spektrometers der Firma Magritek.	55
4.19. Umsatz-Zeitverläufe für 19(H) -katalysierte RCM-Reaktionen bei verschiedenen Beladungen gemessen am 42 MHz und am 600 MHz-Spektrometer.	56

4.20. Zoomausschnitt der Umsatz-Zeitverläufe bei verschiedenen Beladungen gemessen am 42 MHz und am 600 MHz-Spektrometer.	57
4.21. Beispiel-Stack von einer Auswahl an am 42 MHz-Spektrometer aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren im Bereich der zu integrierenden Signale.	58
4.22. Zoom an den Produktanteilsverlauf, der über verschiedene Auswertemethoden erhalten wurde.	59
4.23. Produktanteilsverlauf, der über verschiedene Auswertemethoden erhalten wurde.	59
4.24. Beispielspektren zur näheren Erläuterung der Problematik bei der <i>Linefitting</i> -Auswertemethode.	60
4.25. Vergleich der jeweils 41ten Messung der RCM-Reaktion am 42 MHz-Spektrometer bei einer DEDAM-Konzentration von 0.1 M und 0.2 M und einer Beladung von 3000 ppm.	61
4.26. Umsatz-Zeitverläufe bei verschiedenen Beladungen gemessen am 42 MHz-Spektrometer bei einer DEDAM-Konzentration von 0.2 M.	62
4.27. Vergleich der verschiedenen Ableitungen (dF/dt) mit verschiedenen Glättungsparameter am Beispiel der Messung cw005-kin34.	63
4.28. Beispielfit an $(dF/dt)/(1-F)$ am Beispiel der Messung cw005-kin34 (Integral).	64
4.29. Beispielfit an $(dF/dt)/(1-F)$ am Beispiel der Messung cw005-kin34 (Signalintensität).	65
4.30. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{dec} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Signalintensität).	67
4.31. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{dec} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Integral).	67
4.32. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{act} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Signalintensität).	68
4.33. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{act} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Integral).	68
4.34. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_s als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Signalintensität).	69
4.35. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_s als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Integral).	69
4.36. Abnahme des <i>cis</i> -4-PAM 16 in reinem DMSO- d_6	73
4.37. Abnahme des <i>cis</i> -4-PAM 16 in 90% DMSO- d_6 und 10% D_2O	74
4.38. Abnahme des <i>cis</i> -4-PAM 16 in 80% DMSO- d_6 und 20% D_2O	75
4.39. Protonensignale von <i>trans</i> - und <i>cis</i> -4-PAM, sowie dem Hydrolyseprodukt in 80% DMSO- d_6 und 20% D_2O nach Bestrahlung und 2 Tagen im Dunklen.	77
4.40. Protonensignale von <i>trans</i> - und <i>cis</i> -4-PAM, sowie den Hydrolyseprodukten 1 und 2 in 80% DMSO- d_6 und 20% D_2O ohne Bestrahlung und mehreren Wochen im Dunklen.	77
4.41. Protonen-NMR-Spektrum in DMSO- d_6 mit zugehöriger Zuordnung der Signale zum Spiropyran SP 17	83
4.42. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmte Anteile des Merocyanins in DMSO- d_6	84
4.43. Mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmte Änderung des Anteils an Merocyanin MC 18 in DMSO.	85
4.44. Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren der thermischen Rückreaktion in DMSO- d_6 von Merocyanin zu Spiropyran bei verschiedenen Relaxationszeiten.	86
4.45. Umsatz-Zeit-Verläufe der thermischen Rückreaktion von MC 18 zu SP 17 bei verschiedenen Probenkonzentrationen in DMSO- d_6	87
4.46. Exponentieller Beispielfit der thermischen Rückreaktion am Beispiel der 0.36 gew%igen Probe in DMSO- d_6 bei 10 minütiger Bestrahlung.	88
4.47. Zeitlicher Verlauf des Merocyaninanteils bei kontinuierlicher Laserbestrahlung mit 150 mW in DMSO- d_6	90
4.48. Stack der ^1H -NMR-Spektren während und nach Laserbestrahlung.	91

4.49. Zoomausschnitt aus Protonen-NMR-Spektren zur Verdeutlichung der Zersetzungsprodukte in DMSO-d ₆	92
4.50. Zeitlicher Verlauf des Merocyaninanteils bei unterschiedlichen Konzentrationen während und nach der Bestrahlung mit einer LED oder einer UV-Lampe in DMSO-d ₆	93
4.51. Zeitlicher Verlauf des Merocyaninanteils in DMSO-d ₆ bei und nach der Bestrahlung mit LEDs unterschiedlicher Wellenlänge.	95
4.52. UV/VIS-Spektrum des MC 18/SP 17 -Systems in DMSO.	96
4.53. Zeitlicher Verlauf des Merocyaninanteils bei und nach der Bestrahlung mit einer LED in DMF-d ₇ bei 300 K und 230 K.	96
4.54. Protonen-NMR-Spektrum in DMSO-d ₆ mit zugehöriger Zuordnung der Signale zum Merocyanin MC 18	98
4.55. Ausschnitt eines HMBC-NMR-Spektrum in DMF-d ₇ des Merocyanins MC 18	99
4.56. Mögliche Zuordnung der aromatischen/olefinischen Protonen im Merocyanin MC 18	100
4.57. Mögliche Strukturen und mesomere Grenzformen der Merocyanine MC 18 und MC 27	100
4.58. Bildungsverlauf von MCH 29 bei verschiedenen Säurekonzentrationen.	103
4.59. Auftragung von k_2^* bzw. k_2 gegen die Säurekonzentration.	104
5.1. Konformer 8 mit dem zu bestimmenden Diederwinkel.	107
5.2. Umsatz-Zeitverläufe von RCM-Reaktionen von NBoc6 mit verschiedenen Präkatalysatoren.	108
5.3. Abnahme des <i>cis</i> -4-PAM 16 in 80% DMSO-d ₆ und 20% D ₂ O.	109
A.1. Fit an die 600 MHz-NMR-Messung bei 3000 ppm Beladung.	151
A.2. Fit an die 600 MHz*-NMR-Messung bei 3000 ppm Beladung.	151
A.3. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{dec} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Signalintensität).	152
A.4. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{dec} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Integral).	153
A.5. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{act} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Signalintensität).	153
A.6. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{act} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Integral).	154
A.7. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_s als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Signalintensität).	154
A.8. Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_s als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Integral).	155
A.9. Vorhergesagtes Protonenspektrum für MC-trans	158
A.10. Vorhergesagtes Kohlenstoffspektrum für MC-trans	159
A.11. Vorhergesagtes Protonenspektrum für MC-cis	160
A.12. Vorhergesagtes Kohlenstoffspektrum für MC-cis	161
A.13. Vorhergesagtes Protonenspektrum für MC-Chinoid	162
A.14. Vorhergesagtes Kohlenstoffspektrum für MC-Chinoid	163
A.15. Beispielfit für den Umsatzverlauf bei 50 eq. Säure.	165
A.16. Auftragung von $1/k_2^*$ bzw. $1/k_2$ gegen die Säurekonzentration.	166

Tabellenverzeichnis

4.1. Isotrope Zuordnung des Triazols 13 (Lösungsmittel CDCl ₃).	31
4.2. Nummerierung und experimentell bestimmte RDCs des Triazols 13	32
4.3. 16 Konformere des Triazols 13 in einer Detailbetrachtung.	34

4.4. Q-Faktoren und Konditionszahlen der Single-Conformer-Single-Tensor-Fits der 16 Konformere.	35
4.5. Stichprobenhafte Populationsverteilung über die vier „besser“ passenden Konformere des Triazols 13 mit Q-Faktor-Werten eines MCST-Fits.	37
4.6. Q-Faktoren und Konditionszahlen aus den RDC- <i>Single-Conformer-Single-Tensor</i> -Fits für die 12 Möglichkeiten des Konformers 8.	38
4.7. Stichprobenhafte Populationsverteilung über die 12 Möglichkeiten des Konformers 8 mit Q-Faktor-Werten eines MCST-Fits.	40
4.8. Endumsatz F_{∞} und τ_{on} für die RCM-Reaktion von DEDAM bei unterschiedlicher Beladung und drei unterschiedlichen Präkatalysatoren.	45
4.9. Endumsatz F_{∞} für die RCM-Reaktion mit fünf unterschiedlichen Substraten und bis zu acht unterschiedlichen Präkatalysatoren bei 303 K und 323 K.	46
4.10. Vergleich der Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_{ini} (UV/VIS-Messungen) und k_{act} (NMR-Messungen).	52
4.11. Aus den Arrhenius-Auftragungen erhaltene Daten für die RCM-Reaktion von DEDAM mit 19(H) bei 303 K.	53
4.12. RCM-Geschwindigkeitskonstanten aus den Messungen mit dem 600 und 42 MHz-Spektrometer.	66
4.13. Zuordnung und chem. Verschiebung von <i>trans</i> - und <i>cis</i> -4-PAM in DMSO- d_6	72
4.14. Zusammensetzungsvergleich von unterschiedlich bestrahlten 4-PAM-Proben	80
4.15. Über NMR- bzw. UV/VIS-Messungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion von SP 17 in die Merocyanin-Form MC 18 in DMSO- d_6	89
4.16. Über NMR- bzw. UV/VIS-Messungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion von SP 17 in die Merocyanin-Form MC 18 in DMSO- d_6 bei Bestrahlung mit Laser und außerhalb.	91
4.17. Über NMR- bzw. UV/VIS-Messungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion von SP 17 in die Merocyanin-Form MC 18 in DMSO- d_6 bei unterschiedlichen Bestrahlungsmethoden.	94
4.18. Zuordnung und chem. Verschiebung der Merocyanin-Form MC 18 in DMF- d_7 und DMSO- d_6	97
6.1. T_1 -Werte für DEDAM und das RCM-Produkt am 600 MHz-Spektrometer in Toluol- d_8	113
6.2. Kinetiken am 42 MHz-Spektrometer.	115
6.3. NMR-Parameter für die Messungen von 4-PAM.	116
6.4. T_1 -Werte für das <i>trans</i> -4-PAM in DMSO- d_6 am 600 MHz-Spektrometer.	116
6.5. Mischungsvolumina von DMSO- d_6 und D ₂ O, unbelichtete 4-PAM-Proben.	117
6.6. Mischungsvolumina von DMSO- d_6 und D ₂ O, belichtete 4-PAM-Proben.	117
6.7. T_1 -Werte für das Spiropyran in DMSO- d_6 am 600 MHz-Spektrometer. ^[180]	120
6.8. Durchgeführte Kinetiken bei externer Bestrahlung.	123
6.9. Angesetzte Proben bei Laser-Bestrahlung.	124
6.10. Durchgeführte Kinetiken bei Laser-Bestrahlung, thiele_270513.	124
6.11. Durchgeführte Kinetiken bei LED-Bestrahlung in DMSO- d_6	126
6.12. Durchgeführte Kinetiken bei LED-Bestrahlung in DMF- d_7	127
6.13. Durchgeführte Kinetiken bei LED-Bestrahlung mit einem Prodigy-Probenkopf.	128
6.14. Durchgeführte Säurekinetiken.	131

Verzeichnis der Schemata

2.1. Von CHAUVIN vorgeschlagener Mechanismus der Olefinmetathese.	15
2.2. L-Prolin-katalysierte Aldolreaktion von Propionaldehyd 2	16

2.3. Von SANFORD untersuchte Aktivierungsschritte der Olefinmetathesereaktion.	18
2.4. Teilschritte einer Reaktion photochromer Substanzen.	21
2.5. Photochemische Gleichgewichtsreaktion von Azobenzolen und Spiropyranen.	21
2.6. Licht-induzierte Schaltung zwischen der α -Helix und <i>random coil</i> -Konformation eines Polypeptids.	23
4.1. Teilschritte einer RCM-Reaktion.	42
4.2. RCM-Reaktionen der verschiedenen Substrate.	43
4.3. Photochemische Reaktion des <i>trans</i> -4-PAM 15 zum <i>cis</i> -4-PAM 16 mit Nummerierung der Atome.	71
4.4. Gleichgewichtsreaktion und vermutete Hydrolysereaktionen des <i>trans</i> - und <i>cis</i> -4-PAM mit Nummerierung der zur Integration verwendeten Atome.	76
4.5. Zersetzungsreaktion des <i>trans</i> -4-PAM 15 zum <i>trans</i> -Carboxylat 24	78
4.6. Folgereaktion des <i>trans</i> -Carboxylat 24 zur Maleinsäure 25 und Amin 26	78
4.7. UV-Lichtinduzierte Umwandlung von einem Spiropyran 11 in die farbige Merocyaninform 12	82
4.8. Anregungsgleichgewichte für das Merocyanin/Spiropyran-System.	101
4.9. Reaktionsschema bei Protonierung nach WOJTYK ET AL.. . . .	104
A.1. Pulsprogramm msc_zg30 von Markus Schmid.	169



A Anhang

A.1 Strukturuntersuchung des Triazols

Auf der angehängten CD sind folgende Ordner und Dateien, die thematisch zur Strukturuntersuchung gehören, zu finden:

- Spektren und Zuordnungstabellen
 - Zuordnung-Triazol(CDCl₃).xls : Tabelle mit der isotropen und anisotropen Zuordnung des Triazols **13**.
 - cw001_iso3.zip : Isotrope NMR-Spektren des Triazols **13** in CDCl₃.
 - cw001_aniso3_PDMS.zip : Anisotrope NMR-Spektren des Triazols **13** in einer PDMS-CDCl₃-Phase.
 - Spektren der ungeeigneten Orientierungsmedien
 - * cw001iso-CD₂Cl₂.zip : Isotrope NMR-Spektren des Triazols **13** in CD₂Cl₂.
 - * cw001aniso-PBLG.zip : Anisotrope NMR-Spektren des Triazols **13** in einer PBLG-CD₂Cl₂-Phase.
 - * cw001aniso2-PELG.zip : Anisotrope NMR-Spektren des Triazols **13** in einer PELG-CDCl₃-Phase.
- Strukturrechnung
 - Triazol-Konformere.xlsx : Übersichtstabelle über die berechneten 213 Konformere und die entsprechenden Verfeinerungen unter Angabe der Q-Faktoren und jeweiligen Fitversionen.
 - SCST
 - * M001_Conf-all-v6.inp : Beispielhafte RDC@hotFCHT-Input-Datei für den SCST-Fit der ausgewählten 16 Konformere des Triazols an Version 6 (Ring Y, H4 und Ring X).
 - * M001_Conf-all-vX.sp.rdc (x=6,9,10,11,12,13): Vollständige RDC@hotFCHT-Output-Dateien der SCST-Fits (Version 6, 9, 10, 11, 12, 13) der ausgewählten 16 Konformere.
 - * M001_Conf008_winkel-v6.sp.rdc : RDC@hotFCHT-Output-Datei des SCST-Fits (Version 6 = Ring Y, H4 und Ring X) der 12 Konformere des Konformers 8.
 - MCST
 - * M0001_Conf-all-v6-MCST-1.inp : RDC@hotFCHT-Input-Datei für den MCST-Fit der 4 besser passenden Konformere des Triazols **13**.
 - * M0001_Conf-all-v6-MCST-1.sp.rdc.conformers : RDC@hotFCHT-Output-Datei für den MCST-Fit der 4 besser passenden Konformere des Triazols **13**.
 - * MCST-all-1-Q-Fakt.xlsx : Auflistung der verschiedenen Q-Faktor-Werte für die verschiedenen Populationsmöglichkeiten der 4 Konformere mit Angabe der Zeilennummer der RDC@hotFCHT-Output-Datei.
 - * Conf008-winkel-v6-MCST-1.inp : RDC@hotFCHT-Input-Datei für den MCST-Fit der 12 Konformere des Konformers 8.

- * MCST-1-Q-Fakt.xlsx : Auflistung der verschiedenen Q-Faktor-Werte für die verschiedenen Populationsmöglichkeiten mit Angabe der Zeilennummer der RDC@hotFCHT-Output-Datei (nicht enthalten).
- * MCST-1-Q-Fakt-3Beispiele : Beispielhafter Ausschnitt aus der RDC@hotFCHT-Output-Datei für den MCST-Fit der 12 Konformere des Konformers 8.

A.2 RCM-Kinetiken

Die in dieser Arbeit als **19(H)** etc. benannten Komplexe entsprechen den im Paper^[64] als **1(H)** betitelten Komplexen (**20** = **2(NO₂)** etc.). Zum Teil kann diese Formulierung auch in den auf der DVD enthaltenen Dateien fortgeführt sein.

Auf der angehängten CD sind folgende Ordner und Dateien, die thematisch zu der RCM-Untersuchung, zu finden:

- RCM-Reaktionen
 - cw005-RCM-Kinetik.opj : Fitfunktionen für die Betrachtung über Integration und Signalintensität, sowie Aufführung der Geschwindigkeitskonstanten für die Konzentrationen 0.1 M und 0.2 M DEDAM.
 - cw005-Geschwindigkeitskonstanten.xlsx : Tabelle mit den über die verschiedenen Auswertemethoden erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten.

A.2.1 Kinetische Betrachtung am Hochfeld-NMR-Spektrometer und kinetisches Modell

Herleitung der Gleichung für den exponentiellen Fit

Die Gleichung und die Herleitung des exponentiellen Fits wurde von Dr. K.-J. Wannowius entwickelt.^[64]

Als Auftaktschritt wird zunächst die aktive Spezies Acat aus dem Präkatalysator Pcat und anschließend in einer Folgereaktion (pseudo-) erster Ordnung ein deaktivierter Komplex Dcat gebildet (Gleichung 4.2, Annahme 1).



Es wird angenommen, dass es sich bei der Aktivierungsreaktion um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handelt, während der nur ein kleiner Teil des Substrats verbraucht wird (Annahme 2). Weiter handelt es sich bei der Deaktivierung um eine Reaktion erster Ordnung, welche unabhängig von der Substratkonzentration ist (Annahme 3).

Nach Integration der aus dieser Folgereaktion resultierenden Differentialgleichungen werden für die Konzentrationen des Präkatalysators und der aktiven Spezies die Gleichungen A.1 und A.2 erhalten, wobei c^0 die Konzentration bei $t=0$ angibt. Bei Gleichung A.2 handelt es sich um die literaturbekannte Formulierung für die zeitabhängige Konzentration des Intermediats einer unimolekularen Reaktion.^[181] Diese Formulierung gilt sowohl für den Fall $k_{\text{act}} < k_{\text{dec}}$ als auch für $k_{\text{act}} > k_{\text{dec}}$, solange es sich bei der Aktivierung und der Deaktivierung um Reaktionen (pseudo-)erster Ordnung handelt.

$$c(\text{Pcat}) = c^0(\text{Pcat}) \cdot e^{-k_{\text{act}} t} \quad (A.1)$$

$$c(\text{Acat}) = c^0(\text{Pcat}) \cdot \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{dec}} - k_{\text{act}}} \cdot (e^{-k_{\text{act}}t} - e^{-k_{\text{dec}}t}) \quad (\text{A.2})$$

Angenommen die Umsetzung des Substrats S zum Produkt P läuft nach einer Kinetik erster Ordnung bezüglich des Substrats und des Katalysators ab (Gleichung 4.3, Annahme 4), so kann die Geschwindigkeitsgleichung nach Formel A.3 angegeben werden.



$$-\frac{dc(\text{S})}{dt} = k_{\text{S}} \cdot c(\text{Acat}) \cdot c(\text{S}) \quad (\text{A.3})$$

Ebenso wird von einer idealen Katalyse ausgegangen, d.h. dass die Katalyse kein Acat verbraucht (Annahme 5). $c(\text{Acat})$ kann nun durch Gleichung A.2 ersetzt werden.

$$-\frac{dc(\text{S})}{dt} = k_{\text{S}} \cdot c^0(\text{Pcat}) \cdot c(\text{S}) \cdot \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{dec}} - k_{\text{act}}} \cdot (e^{-k_{\text{act}}t} - e^{-k_{\text{dec}}t}) \quad (\text{A.4})$$

Zur Vereinfachung wird das Produkt $k_{\text{S}} \cdot c^0(\text{Pcat})$ in der Geschwindigkeitskonstanten k_{cat} zusammengefasst:

$$k_{\text{cat}} = k_{\text{S}} \cdot c^0(\text{Pcat}). \quad (\text{A.5})$$

Nach Umstellen und Integrieren von Gleichung A.4 wird Ausdruck A.6 erhalten:

$$\int_{c^0(\text{S})}^{c(\text{S})} \frac{dc(\text{S})}{c(\text{S})} = - \int_{t=0}^t k_{\text{cat}} \cdot \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{dec}} - k_{\text{act}}} \cdot (e^{-k_{\text{act}}t} - e^{-k_{\text{dec}}t}) dt \quad (\text{A.6})$$

welcher nach Lösen des bestimmten Integrals folgende Gleichung für die Substratkonzentration als Funktion der Zeit ergibt:

$$c(\text{S}) = c^0(\text{S}) \cdot \exp \left(-k_{\text{cat}} \cdot \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{dec}} - k_{\text{act}}} \cdot \left[\frac{1}{k_{\text{act}}} \cdot (1 - e^{-k_{\text{act}}t}) - \frac{1}{k_{\text{dec}}} \cdot (1 - e^{-k_{\text{dec}}t}) \right] \right). \quad (\text{A.7})$$

Mit Einhalten der Massenbilanz:

$$c(\text{P}) = c^0(\text{S}) - c(\text{S}) \quad (\text{A.8})$$

wird der Umsatz F als Gleichung A.9 erhalten.

$$F = \frac{c(P)}{c^0(S)} = 1 - \frac{c(S)}{c^0(S)} \quad (\text{A.9})$$

Schließlich wird der Ausdruck 4.4

$$F = 1 - \exp \left(-k_{\text{cat}} \cdot \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{dec}} - k_{\text{act}}} \cdot \left[\frac{(1 - e^{-k_{\text{act}}t})}{k_{\text{act}}} - \frac{(1 - e^{-k_{\text{dec}}t})}{k_{\text{dec}}} \right] \right) \quad (\text{4.4})$$

erhalten, an den die Umsatz-Zeitkurven gefittet werden können.

A.2.2 Kinetische Betrachtung am Benchtop-NMR-Spektrometer

Aufführung des Auswertevorgehen

- Öffnen der 300 ersten Protonenspektren mit MestReNova 10 und Markieren aller Spektren.
 - Manuelles Phasen.
 - Referenzierung aller Spektren auf das Methyl-Triplett mit 0.93 ppm.
 - Basislinienkorrektur mit *Full auto (Bernstein Polynomial Fit)*.
 - Apodisierung (Exponentiell, 0.2 Hz).
 - Stacken aller 300 Spektren und Aufrufen des *Data Analysis-Tools*.
 - Klassische Integration:
 - * Integralgrenze für das Produkt: 2.97 bis 3.3 ppm.
 - * Integralgrenze für das Edukt: 2.45 bis 2.93 ppm.
 - Oder Signalintensitätsmessung über *Max. Peak Intensity*:
 - * Produktbereich: 3.05 bis 3.15 ppm.
 - * Eduktbereich 1: 2.80 bis 2.95 ppm.
 - * Eduktbereich 2: 2.65 bis 2.80 ppm.
 - Exportieren der Werte in ein txt-Dokument und anschließend in Origin.

Beispielfits an die abgeleiteten Daten des Hochfeld-NMR-Spektrometers bei einer Beladung von 3000 ppm

Um den Unterschied zwischen den Hochfeld-NMR-Messungen bei verschiedenen Maßlösungen zu verdeutlichen, werden hier die Beispielfits bei einer Beladung von 3000 ppm gezeigt. Bei der Abbildung A.1 handelt es sich um die neu integrierte und abgeleitete Messung von THIEL ET AL..^[64] Abbildung A.2 zeigt die Hochfeld-NMR-Messung, die mit der gleichen Maßlösung wie die 42 MHz-Spektrometer-Messungen, durchgeführt wurde.

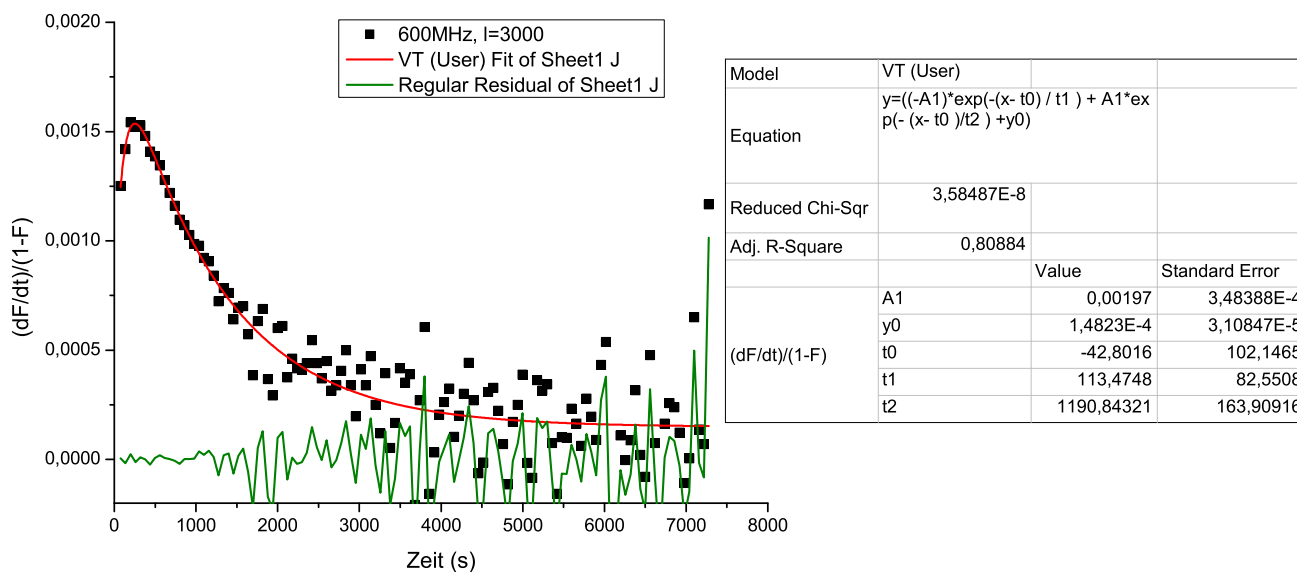


Abbildung A.1.: Fit an die 600 MHz-NMR-Messung bei 3000 ppm Beladung (cw-vtkin18, 0.1 M DEDAM).

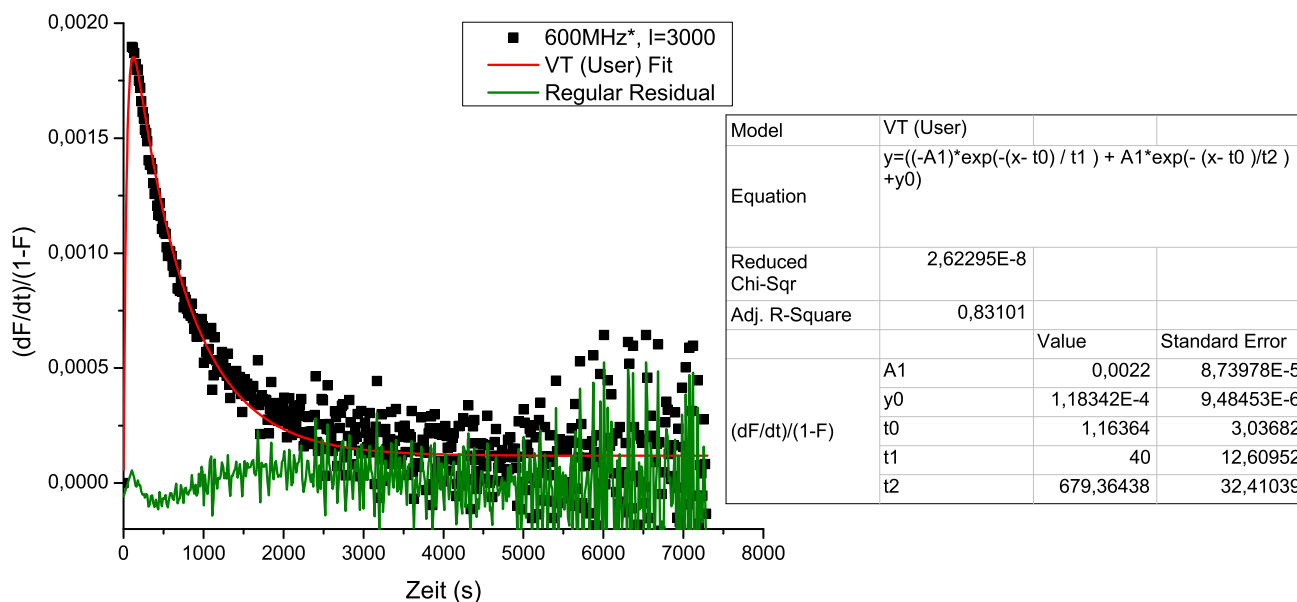


Abbildung A.2.: Fit an die 600 MHz*-NMR-Messung bei 3000 ppm Beladung (cw005-kin33, 0.1 M DEDAM).^a

^a Da für die 600 MHz*-Messung kaum Datenpunkte bei geringen Zeiten erhalten wurden, musste zum Fit der abgeleiteten Datenpunkte der Datenpunkt (0,0) hinzugefügt werden und die Iterationsschritte des Fits (kein Konvergieren) verringert werden.

Geschwindigkeitskonstanten der 0.2 M DEDAM-Messung aus der Berechnung über die Integrale oder die Signalintensitäten

Zur Vollständigkeit werden hier die Verläufe der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Geschwindigkeitskonstanten für die höher konzentrierte Messungen (0.2 M DEDAM, 42 MHz-Spektrometer) aufgeführt. Erneut wurde die Berechnung über zwei verschiedene Methoden vorgenommen (klassische Integration und Signalintensitäten).

Abbildung A.3 und Abbildung A.4 zeigen den annähernd linearen Verlauf der Deaktivierungsgeschwindigkeitskonstante k_{dec} bei verschiedenen Präkatalystorkonzentrationen. Die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierungsreaktion k_{act} ist in dem betrachteten Konzentrationsbereich annähernd konstant für beide Auswertemethoden (Abbildung A.5 und Abbildung A.6). Wie für die Katalyse-Geschwindigkeitskonstanten der niedriger konzentrierten Proben, zeigt auch k_s bei $c(\text{DEDAM}) = 0.2 \text{ M}$ je nach Auswertemethode eine andere Abhängigkeit von der Präkatalystorkonzentration (Abbildung A.7 und Abbildung A.8, Abschnitt 4.2.2). Diese Abhängigkeit könnte auf die Auswertemethode über die Signalintensität zurückzuführen sein.

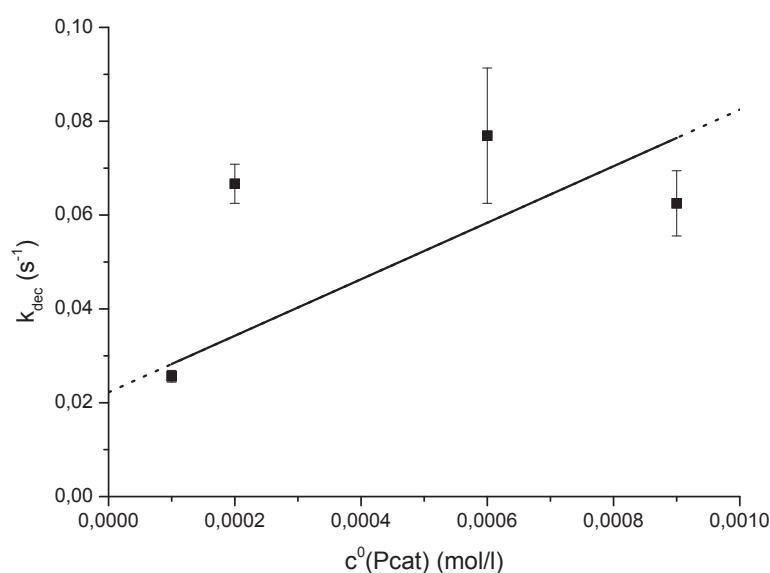


Abbildung A.3.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{dec} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über Signalintensitätsmessungen erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.2 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern.).

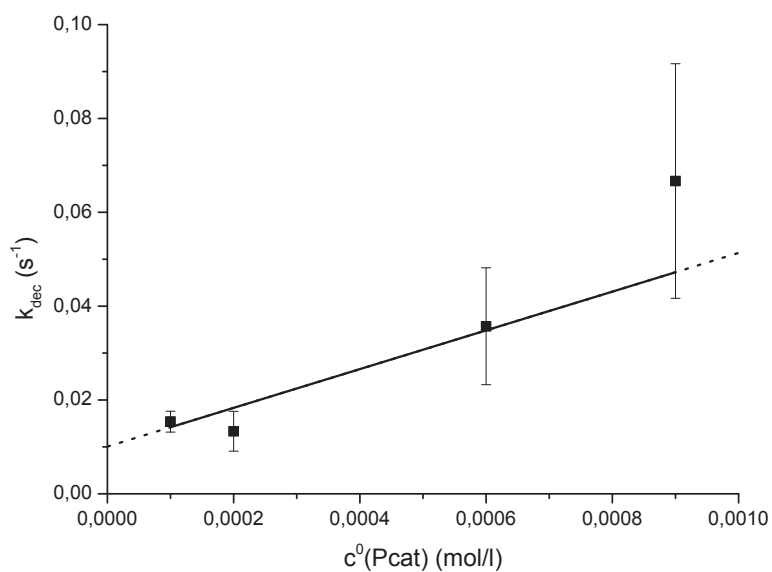


Abbildung A.4.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{dec} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über klassische Integration erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.2 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern.).

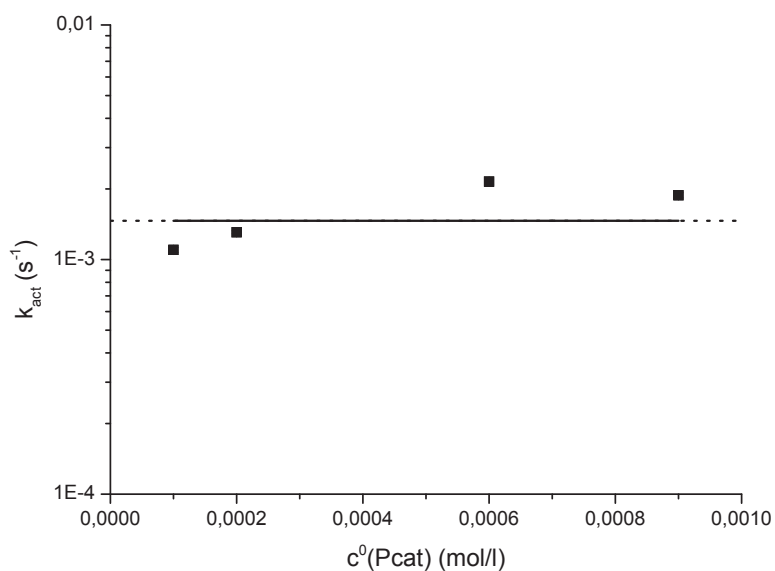


Abbildung A.5.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{act} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über Signalintensitätsmessungen erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.2 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern.).

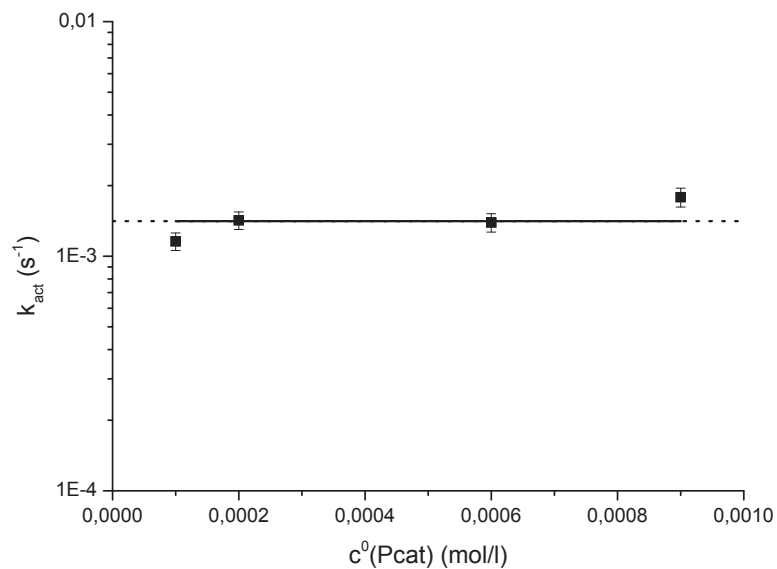


Abbildung A.6.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{act} als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über klassische Integration erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.2 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern.).

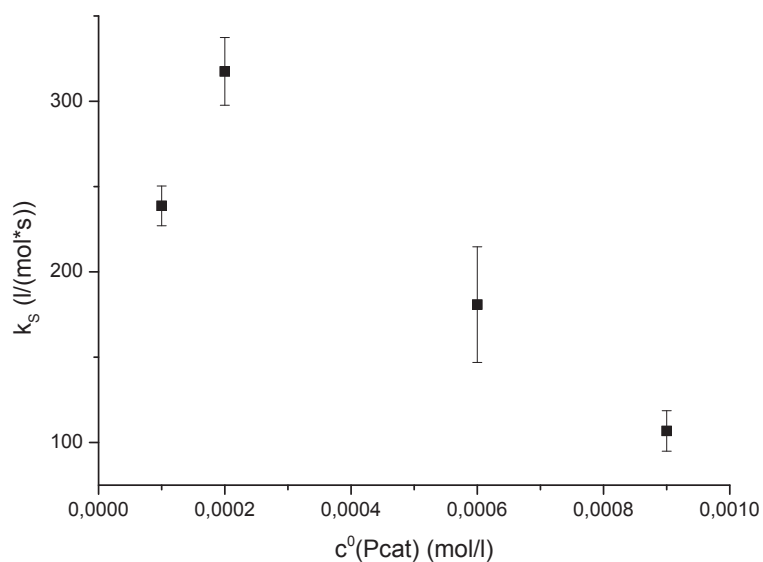


Abbildung A.7.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_S als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über Signalintensitätsmessungen erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.2 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern.).

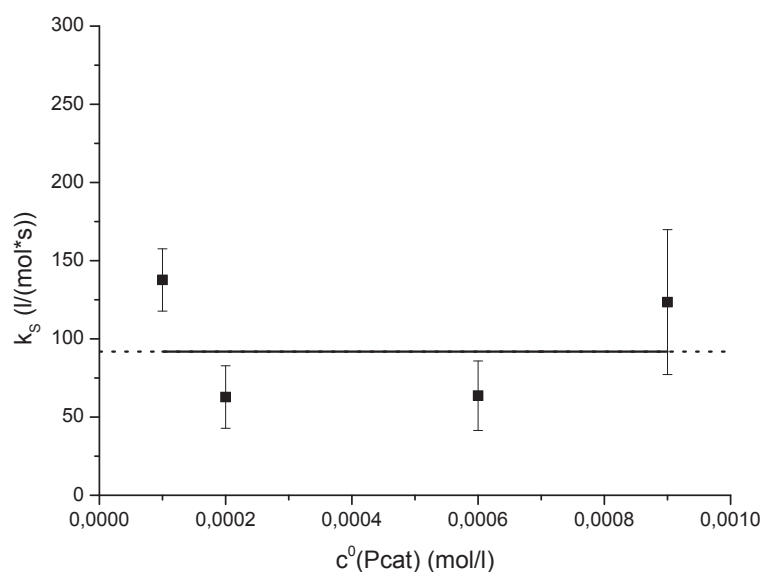


Abbildung A.8.: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_s als Funktion der Präkatalystorkonzentration (Die Werte wurden über klassische Integration erhalten. 42 MHz, $c(\text{DEDAM}) = 0.2 \text{ M}$. Der Fehler entspricht dem absoluten Fehler aus den Fitparametern.).

Fehlerdiskussion der 42 MHz-Spektrometer-Messungen

Anders als für die Messungen der anderen Themen wurde für die 42 MHz-Spektrometer-Messungen keine Fehlerrechnung (nach GAUSS) vorgenommen, da die Messpunkte nicht vorrangig von einem statistischen Fehler beeinflusst werden. Stattdessen unterliegen die Messungen am 42 MHz-Spektrometer stark der jeweiligen Prozessierungs- und Auswertemethode. Der Fehler gerade auf den Umsatz- oder Ableitungs-Datenpunkten bei kurzen Zeiten ist aufgrund der fehlerbehafteten Bestimmung des Integrals (oder der Intensität) sehr groß. Er setzt sich bis in die Geschwindigkeitskonstanten fort und bedingt zum Beispiel bei k_s eine andere Abhängigkeit von der Präkatalysatorkonzentration je nach Auswertemethode (Siehe Abbildung A.7 und Abbildung A.8).

A.3 4-PAM-Untersuchungen

Auf der angehängten CD sind folgende Ordner und Dateien, die thematisch zur Untersuchung des *cis/trans*-4-PAM-Systems gehören, zu finden:

- PAM-Kinetiken.opj : Origin-Datei der drei Anteilsmessungen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen nach Bestrahlung inkl. Fits.
- cw-jk-004.zip : Spektrensatz (HSQC, HMBC und ^1H -NMR-Spektren nach verschiedenen Zeiten im Dunklen) einer unbestrahlten 4-PAM-Probe (0.3mM in 80% DMSO- d_6 und 20% D_2O).
- cw-jk-005.zip : Spektrensatz (^1H -NMR-Spektren nach verschiedenen Zeiten im Dunklen) einer unbestrahlten 4-PAM-Probe mit KOD (80% DMSO- d_6 und 20% D_2O); Hier sind sowohl die Signale des Carboxylats **24** als auch die Zunahme der Signale der Maleinsäure **25** und des Amins **26** beobachtbar.

A.3.1 Fehlerrechnung

Die Fehlerrechnung für die Anteilsmessungen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen nach Bestrahlung baut wie die Fehlerrechnung aus Abschnitt A.4.3 auf einer GAUSS'schen Fehlerfortpflanzung auf. Da sich der Anteil der jeweiligen Spezies aber nicht mehr nur aus der Summe zweier Spezies, sondern aus drei Spezies zusammensetzt, kompliziert sich der Ausdruck für den Fehler auf den *cis*-Anteil zu

$$\Delta G_i = \frac{\sqrt{\left(I(\text{trans})_i \Delta I(\text{cis})_i\right)^2 + \left(-I(\text{cis})_i \Delta I(\text{trans})_i\right)^2 + \left(-I(\text{cis})_i \Delta I(\text{Hyd})_i\right)^2}}{\left(I(\text{cis})_i + I(\text{trans})_i + I(\text{Hyd})_i\right)^2}. \quad (\text{A.10})$$

Als Fehler ΔI der jeweiligen Spezies wird der Mittelwert über drei Integrationen der Basislinie gebildet, wobei der Integrationsbereich der Basislinie genauso groß ist wie der Integrationsbereich des Signals der jeweiligen Spezies. Wie in Abschnitt A.4.3 wird angenommen, dass der Fehler durch das Signal-Rausch-Verhältnis dem maximalen Fehler entspricht.

A.4 Untersuchungen an Spiropyran und Merocyanin

Auf der angehängten CD sind folgende Ordner und Dateien, die thematisch zur Untersuchung des Spiropyran/Merocyanin-Systems gehören, zu finden:

- Zuordnung
 - Zuordnung-SpMc.xls : Tabelle mit der Zuordnung des Spiropyrans **SP 17** und des Merocyanins **MC 18**.
 - Spektren Spiropyran
 - * cw002.zip : NMR-Spektrensatz des Spiropyrans **SP 17** in DMSO-d₆.
 - Spektren Merocyanin
 - * cw002_kin3.zip : Protonen-NMR-Spektrum des Merocyanins **MC 18** in DMSO-d₆.
 - * ABart308.zip : NMR-Spektren des Merocyanins **MC 18** in DMF-d₇.
 - * ABart309.zip : COSY-NMR-Spektren des Merocyanins **MC 18** in DMF-d₇.
 - * ABart310.zip : HMBC-NMR-Spektren des Merocyanins **MC 18** in DMF-d₇.
- Säure
 - Säurekinetiken.opj : Origin-Datei aller Säuremessungen bei unterschiedlichen Äquivalenten inkl. Fits.
 - Geschwindigkeitskonstanten.xlsx : Tabelle der Säuremessungen und Tabelle der Geschwindigkeitskonstanten und ihrer Fits.
- Kinetik
 - k1-Werte.xlsx : Tabelle der aus den verschiedenen Bestrahlungsmessungen extrahierten Geschwindigkeitskonstanten.
 - Bestrahlung außerhalb
 - * Kinetik-Best-außerhalb.opj : Origin-Datei aller Messungen bei Bestrahlungen außerhalb des Spektrometers inkl. Fits.
 - Laser-Bestrahlung
 - * Kinetik-Best-Laser.opj : Origin-Datei aller Messungen bei Bestrahlungen innerhalb des Spektrometers mit dem Laser inkl. Fits.
 - LED-Bestrahlung
 - * Kin-Best-LED.opj : Origin-Datei aller Messungen bei Bestrahlungen innerhalb des Spektrometers mit den LEDs in DMSO-d₆ und DMF-d₇ inkl. Fits.

A.4.1 Zuordnung Merocyanin

Die folgenden Abbildungen zeigen die von ACD Labs vorhergesagten ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Merocyanin-Isomere *cis*-, *trans*-Betain und *trans*-Chinoid. Die in den Abbildungen angegebenen Zahlen entsprechen der Nummerierung von ACD Labs, die so an den Signalen nach der Multiplizität angegeben ist und sich von der in Abschnitt 4.4 vorgenommenen Nummerierung unterscheidet. Die Zahlen in Klammern am Molekül selber geben die chemische Verschiebung der Signale wieder.

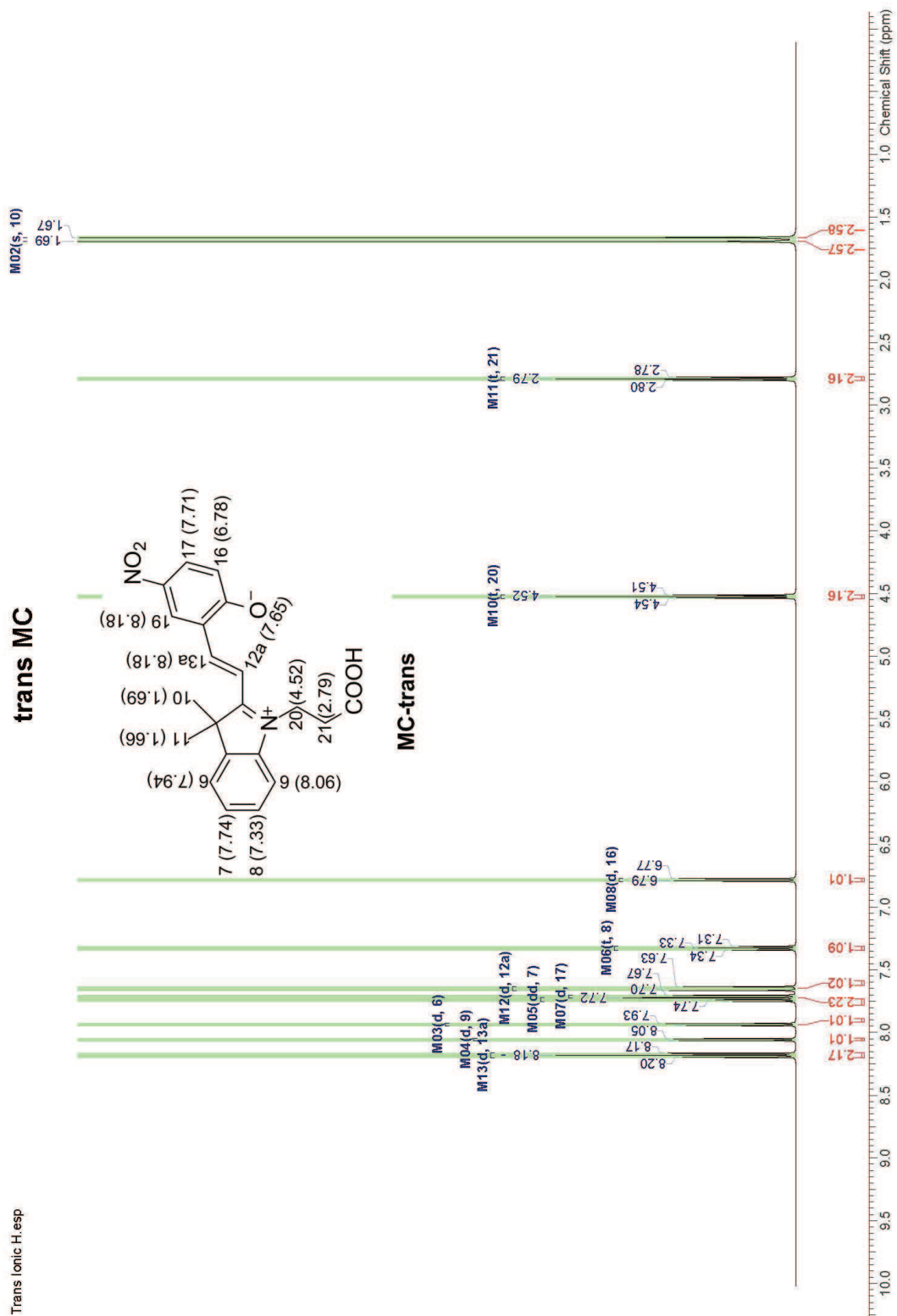


Abbildung A.9.: Vorhergesagtes Protonenspektrum für MC-trans.

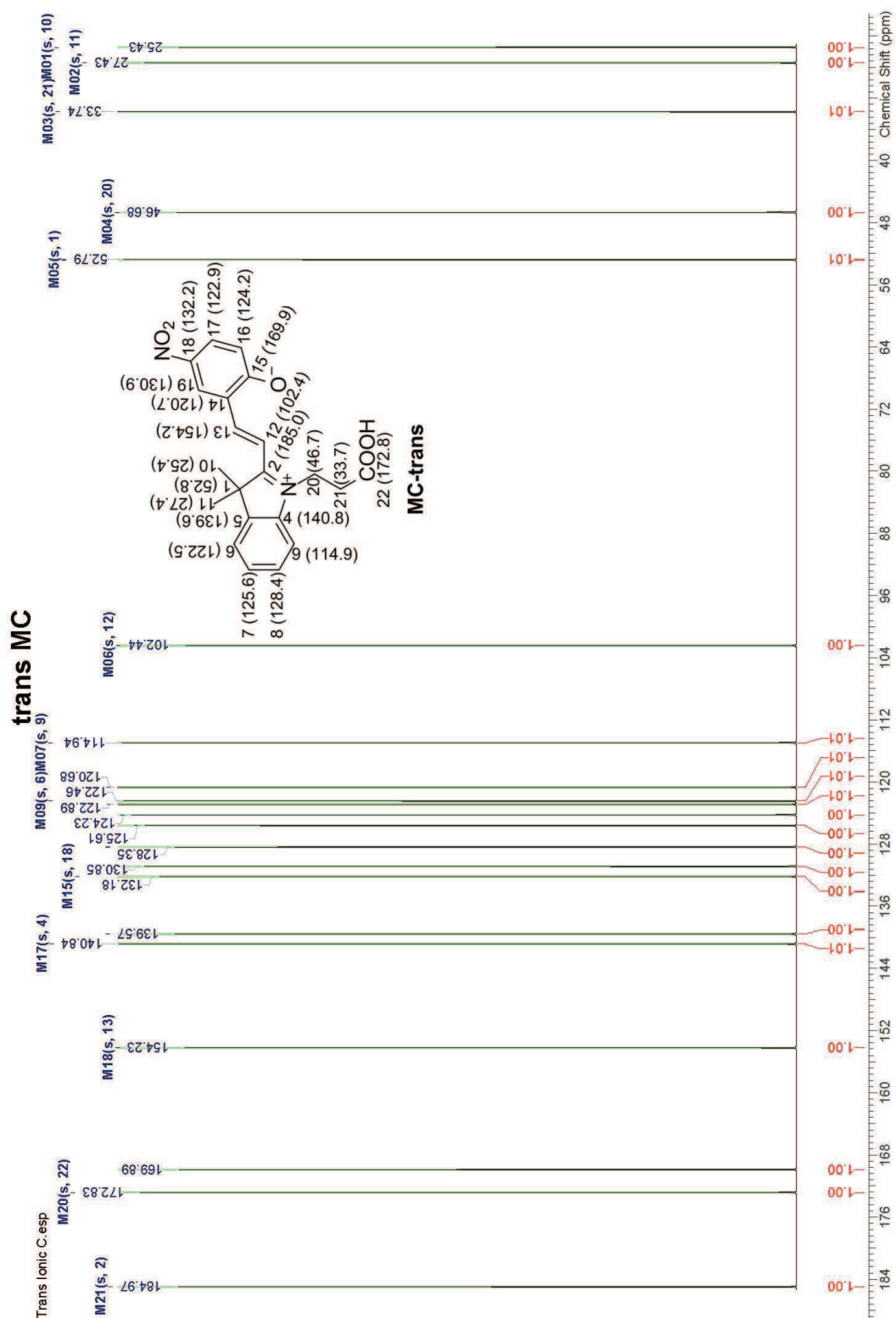


Abbildung A.10.: Vorhergesagtes Kohlenstoffspektrum für MC-trans.

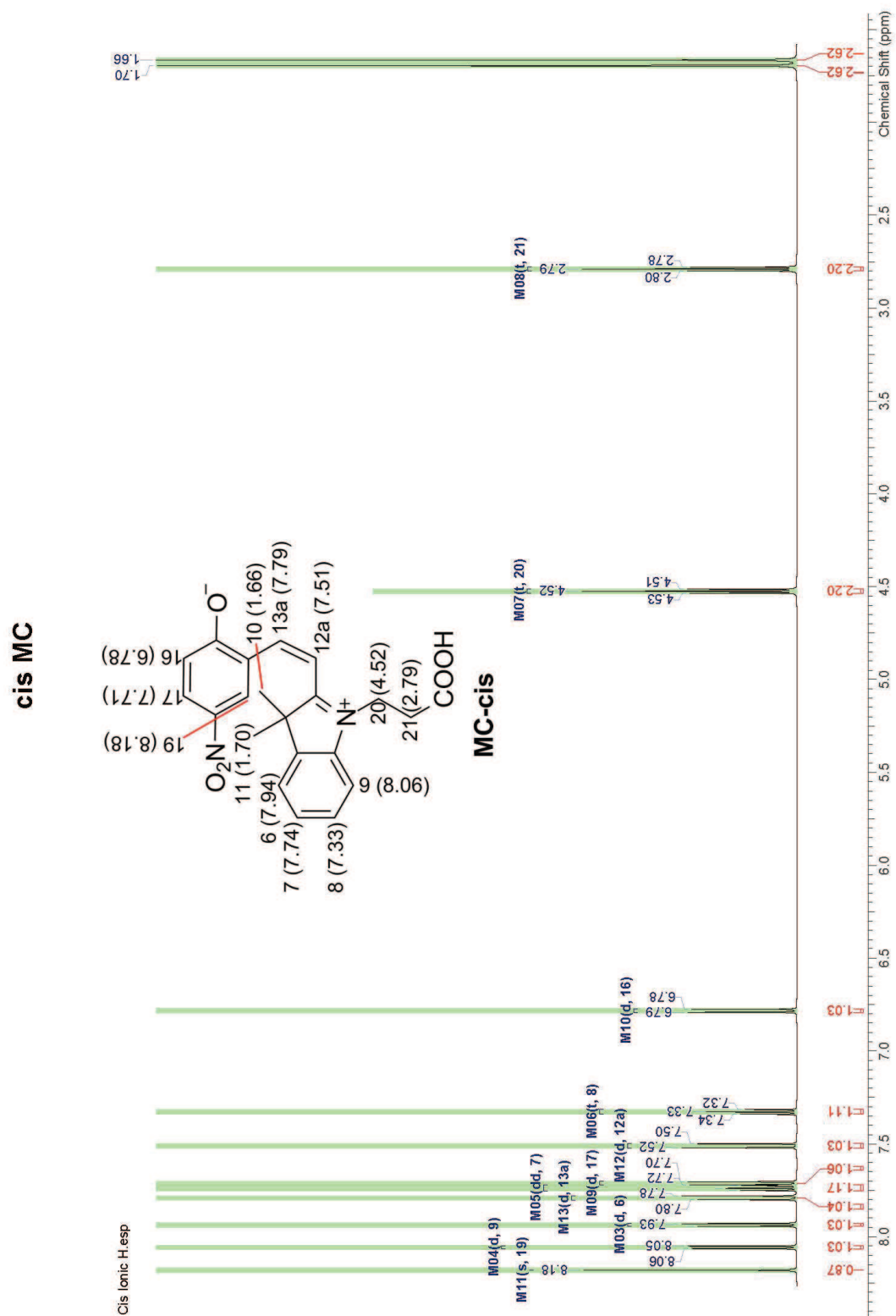


Abbildung A.11.: Vorhergesagtes Protonenspektrum für MC-cis.

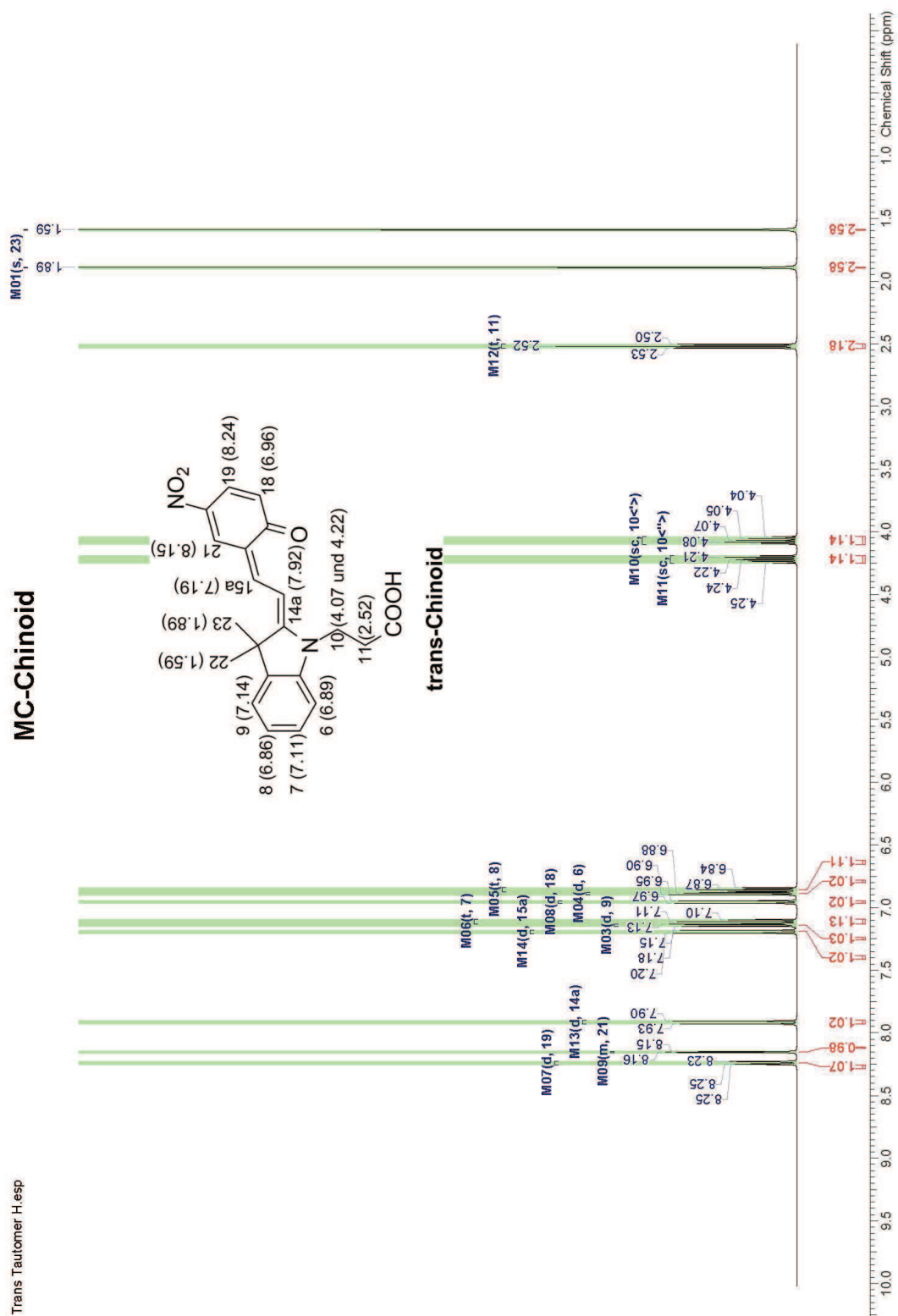


Abbildung A.13.: Vorhergesagtes Protonenspektrum für MC-Chinoid.

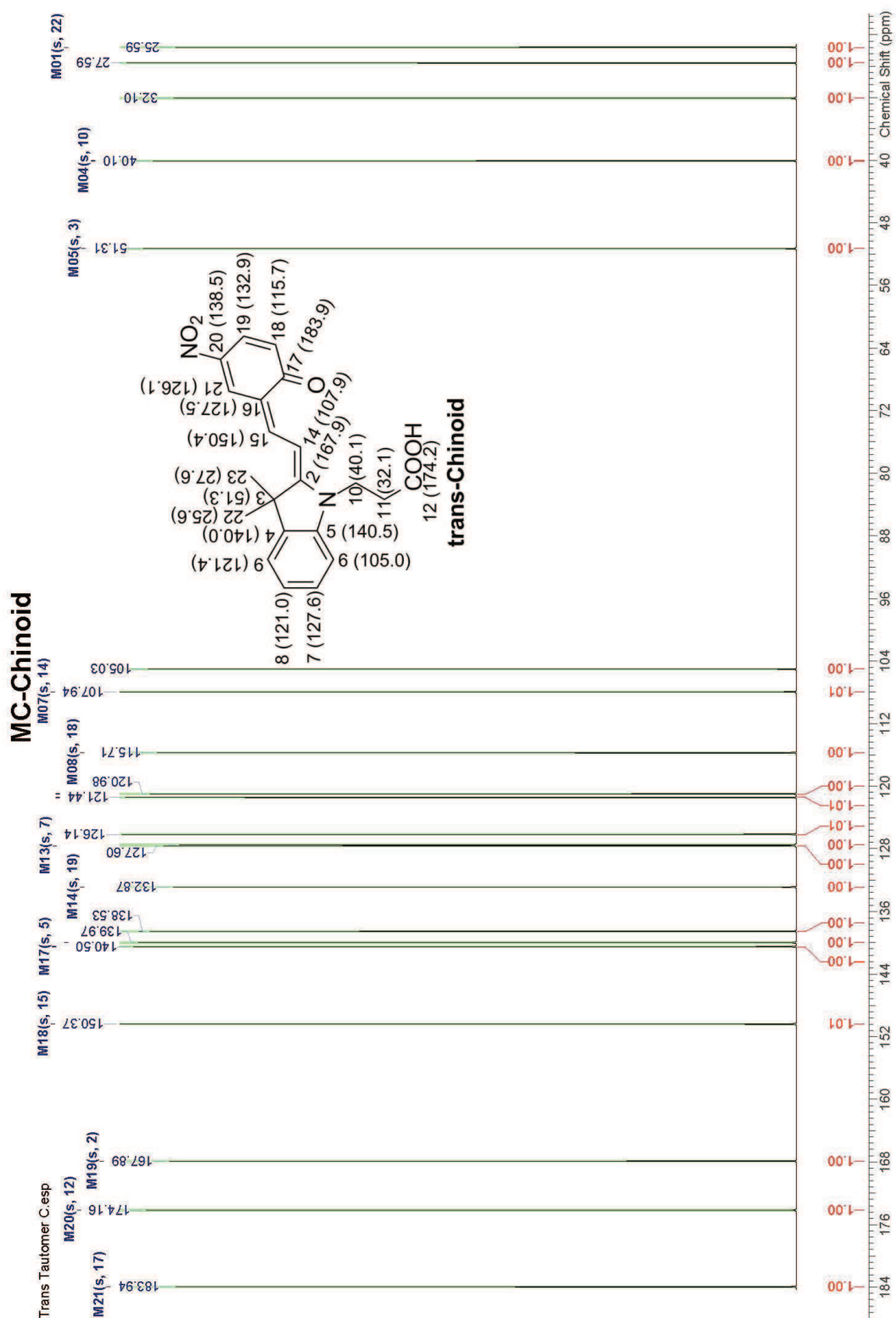


Abbildung A.14.: Vorhergesagtes Kohlenstoffspektrum für MC-Chinoid.

A.4.2 Exkurs: Säurezugabe

Ausgehend von Gleichung 4.27

$$\frac{dc_{\text{MCH}}}{dt} = k_2^* \cdot (1 - \chi_{\text{MCH}}) \cdot c_{\text{Gesamteinwaage}} \quad (4.27)$$

kann über folgende Formeln Ausdruck 4.28 erhalten werden.

Auch die Konzentration an protonierten Merocyanin kann über den Stoffmengenanteil ausgedrückt werden.

$$c_{\text{MCH}} = \chi_{\text{MCH}} \cdot c_{\text{Gesamteinwaage}} \quad (\text{A.11})$$

Da die Gesamtkonzentration $c_{\text{Gesamteinwaage}}$ über die Reaktion konstant bleibt, kann sie gekürzt werden, wodurch sich der Ausdruck vereinfacht.

$$\int_{\chi_0}^{\chi_t} \frac{d\chi_{\text{MCH}}}{(1 - \chi_{\text{MCH}})} = \int_0^t k_2^* dt \quad (\text{A.12})$$

$$\ln\left(\frac{1 - \chi_{\text{MCH},t}}{1 - \chi_{\text{MCH},0}}\right) = -k_2^* \cdot t \quad (\text{A.13})$$

$$1 - \chi_{\text{MCH},t} = 1 - \chi_{\text{MCH},0} \cdot \exp(-k_2^* \cdot t) \quad (\text{A.14})$$

$$\chi_{\text{MCH},t} = 1 - (1 - \chi_{\text{MCH},0}) \cdot \exp(-k_2^* \cdot t) \quad (4.28)$$

Abbildung A.15 enthält einen Beispieler Verlauf einer Säurekinetik mit 50 eq. Säure an einen exponentiellen Fit, die anderen Kinetikverläufe und die Origindatei sind auf der DVD enthalten. Der gezeigte Fehler entspricht dem in Anhang A.4.3 hergeleiteten Fehler und ist tendenziell zu klein, da der Fehler auf den Integralen für dieses Beispiel nicht dem maximalen Fehler entspricht. Der Fit beschreibt die Datenpunkte sehr gut, so dass zunächst die getroffenen Annahmen zur Herleitung des Fits (Unabhängigkeit von der Säurekonzentration) gerechtfertigt erscheint.

Aus dem exponentiellen Fit

$$y = y_0 + A \cdot \exp(R^0 \cdot x) \quad (\text{A.15})$$

kann über

$$R^0 = -k_2^* \quad (\text{A.16})$$

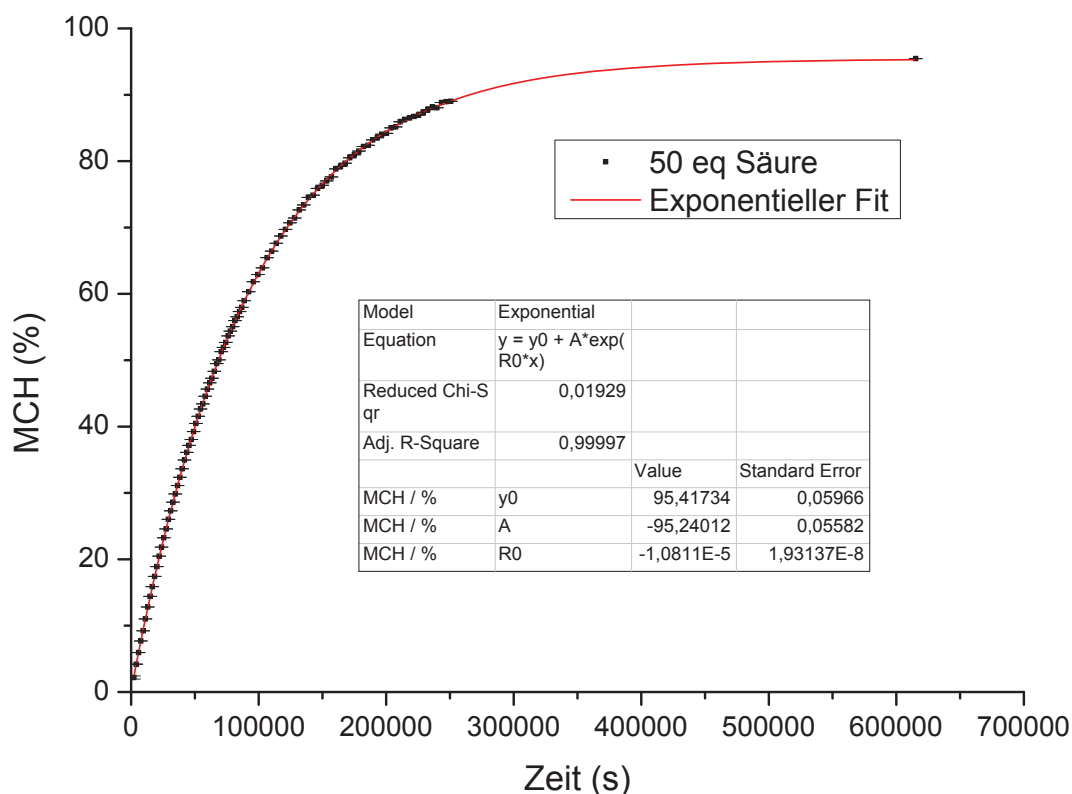


Abbildung A.15.: Beispielfit für den Umsatzverlauf bei 50 eq. Säure.

die Geschwindigkeitskonstante k_2^* erhalten werden. y_0 gibt dabei den maximal erreichbaren Anteil an **MCH 29** an, der nicht wie idealerweise angenommen 1 entspricht (kein vollständiger Umsatz). Eine Auftragung des Kehrwertes der Geschwindigkeitskonstanten k_2^* und k_2 (mit $k_2^* = k_2 \cdot c(\text{H}^+)$) gegen die Säurekonzentration $c(\text{H}^+)$ zeigt eine lineare Abhängigkeit von $\frac{1}{k_2}$ von $c(\text{H}^+)$ (Abbildung A.16). Dieses Verhalten weist auf eine säurekonzentrationsabhängige Kinetik hin, so dass die zuvor getroffenen Annahme (Reaktion pseudo-erster Ordnung) nicht getroffen werden darf.

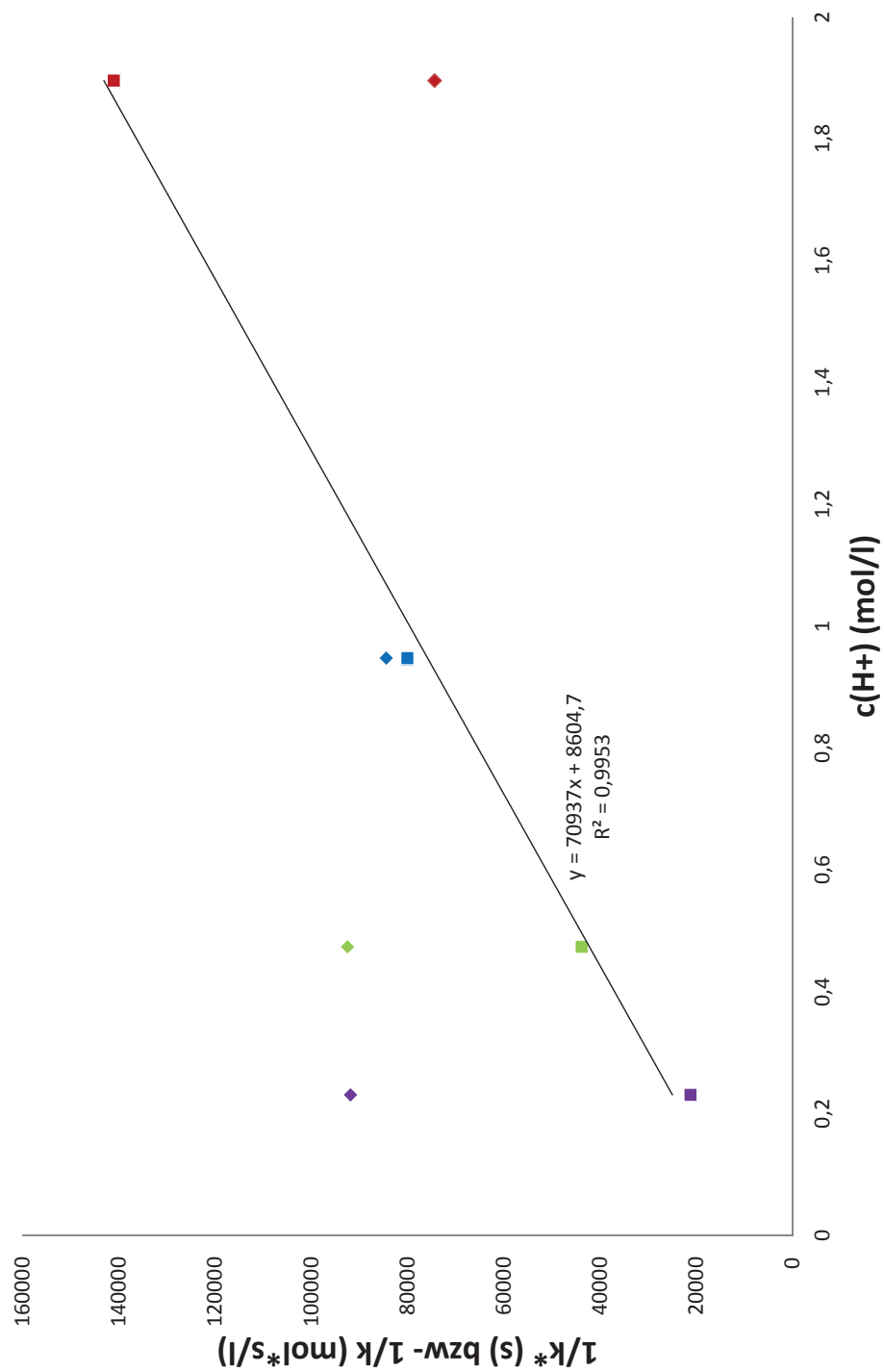


Abbildung A.16.: Auftragung von $1/k_2^*$ (Raute) bzw. $1/k_2$ (Quadrat) gegen die Säurekonzentration.

A.4.3 Fehlerrechnung

Die folgende Fehlerrechnung wurde für die Rückreaktion von Merocyanin **MC 18** zu Spiropyran **SP 17** bei den Messungen mit der Bestrahlung außerhalb durchgeführt. Ausgehend von der allgemeinen Formel für die Merocyanin-Anteilsberechnung durch die Integrale I A.17, kann aus der Formel für die Messunsicherheit ΔG (Gleichung A.18) über die partiellen Ableitungen A.19 und A.20 Formel A.21 analog zur GAUSS'schen Fehlerfortpflanzung erhalten werden.

$$G = \frac{I(\text{MC})}{I(\text{MC}) + I(\text{SP})} = \frac{x}{x + y} \quad (\text{A.17})$$

$$\Delta G = \sqrt{\left(\frac{\delta G}{\delta x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\delta G}{\delta y} \Delta y\right)^2 + \dots} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{\delta G}{\delta x} = \frac{(x + y) - x}{(x + y)^2} = \frac{y}{(x + y)^2} \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\delta G}{\delta y} = x \cdot (-1) \cdot (x + y)^{-2} = -\frac{x}{(x + y)^2} \quad (\text{A.20})$$

$$\Delta G = \sqrt{\left(\frac{y \Delta x}{(x + y)^2}\right)^2 + \left(-\frac{x \Delta y}{(x + y)^2}\right)^2} \quad (\text{A.21})$$

Als Fehler für das Integral kann A.22 und A.23 angenommen werden, wobei Index i den Messpunkt und Index max den größten Wert für das Signal-Rausch-Verhältnis (SN) angibt. Hierbei ist zu beachten, dass auch andere Fehler das Integral der beiden Verbindungen beeinflussen können. Der Fehler durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis wird an dieser Stelle als der größte Fehler angesehen und daher als einziges aufgeführt.

$$\Delta I(\text{ME})_i = \frac{1 + \frac{\text{SN}_{\text{max,MC}}}{\text{SN}_{i,\text{MC}}}}{2} \quad (\text{A.22})$$

$$\Delta I(\text{SP})_i = \frac{1 + \frac{\text{SN}_{\text{max,SP}}}{\text{SN}_{i,\text{SP}}}}{2} \quad (\text{A.23})$$

Durch Einsetzen der Formeln A.22 und A.23 in die Messunsicherheitsformel A.21 kann die für unseren Fall vorliegende Messunsicherheit des Merocyaninanteils errechnet werden (Formel A.24).

$$\Delta G_i = \frac{\sqrt{(I(\text{SP})_i \Delta I(\text{MC})_i)^2 + (-I(\text{MC})_i \Delta I(\text{SP})_i)^2}}{(I(\text{MC})_i + I(\text{SP})_i)^2} \quad (\text{A.24})$$

Die Fehlerrechnung für das protonierte Merocyanin **MCH 29** statt **MC 18** kann analog zu den hier aufgeführten Formeln erfolgen (siehe Formel A.25).

$$\Delta G_i = \frac{\sqrt{(I(\text{SP})_i \Delta I(\text{MCH})_i)^2 + (-I(\text{MCH})_i \Delta I(\text{SP})_i)^2}}{(I(\text{MCH})_i + I(\text{SP})_i)^2} \quad (\text{A.25})$$

A.4.4 Pulsprogramm msc_zg30

```

;msc_zg30
;avance-version (07/04/03)
;1D sequence
;using 30 degree flip angle
;
;M.Sc.: mit delay d21 zur zeitlichen Trennung von Experimenten
;
;$CLASS=HighRes
;$DIM=1D
;$TYPE=
;$SUBTYPE=
;$COMMENT=

#include <Avance.incl>

"acqt0=-p1*0.66/3.1416"

1 ze
  d21
2 30m
  d1
  p1*0.33 ph1
  go=2 ph31
  30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d21: delay before experiment
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0

;$Id: zg30,v 1.9 2007/04/11 13:34:31 ber Exp $
...
```

Schema A.1: Pulsprogramm msc_zg30 wurde von Markus Schmid, Universität Regensburg, entwickelt und von Hanna Bartling genutzt.




Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Dipl.-Ing. Christiane Wolff)





Christiane Wolff
Soderstr. 45
64287 Darmstadt

06.03.2015

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Dipl.-Ing. Christiane Wolff)



Lebenslauf

Persönliche Daten

Christiane Wolff

Geburtsdatum/-ort: 25.12.1985 in Frankfurt am Main

Anschrift: Soderstr. 45, 64287 Darmstadt

Akademischer Werdegang

Seit 06/2011 Dissertation an der Technische Universität Darmstadt,
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Thiele

10/2005 - 04/2011 Diplomstudium im Fachbereich Chemie, TU Darmstadt,
Diplomarbeit unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Plenio
„Immobilisierung von NHC-Komplexen an Kieselgelnanopartikeln“,
Diplomgesamtnote: sehr gut

Schulische Laufbahn

09/1996 - 07/2005 Gymnasium, Ricarda-Huch-Schule, Dreieich,
Abiturgesamtnote (1,3)

Darmstadt, 06.03.2015

(Dipl.-Ing. Christiane Wolff)